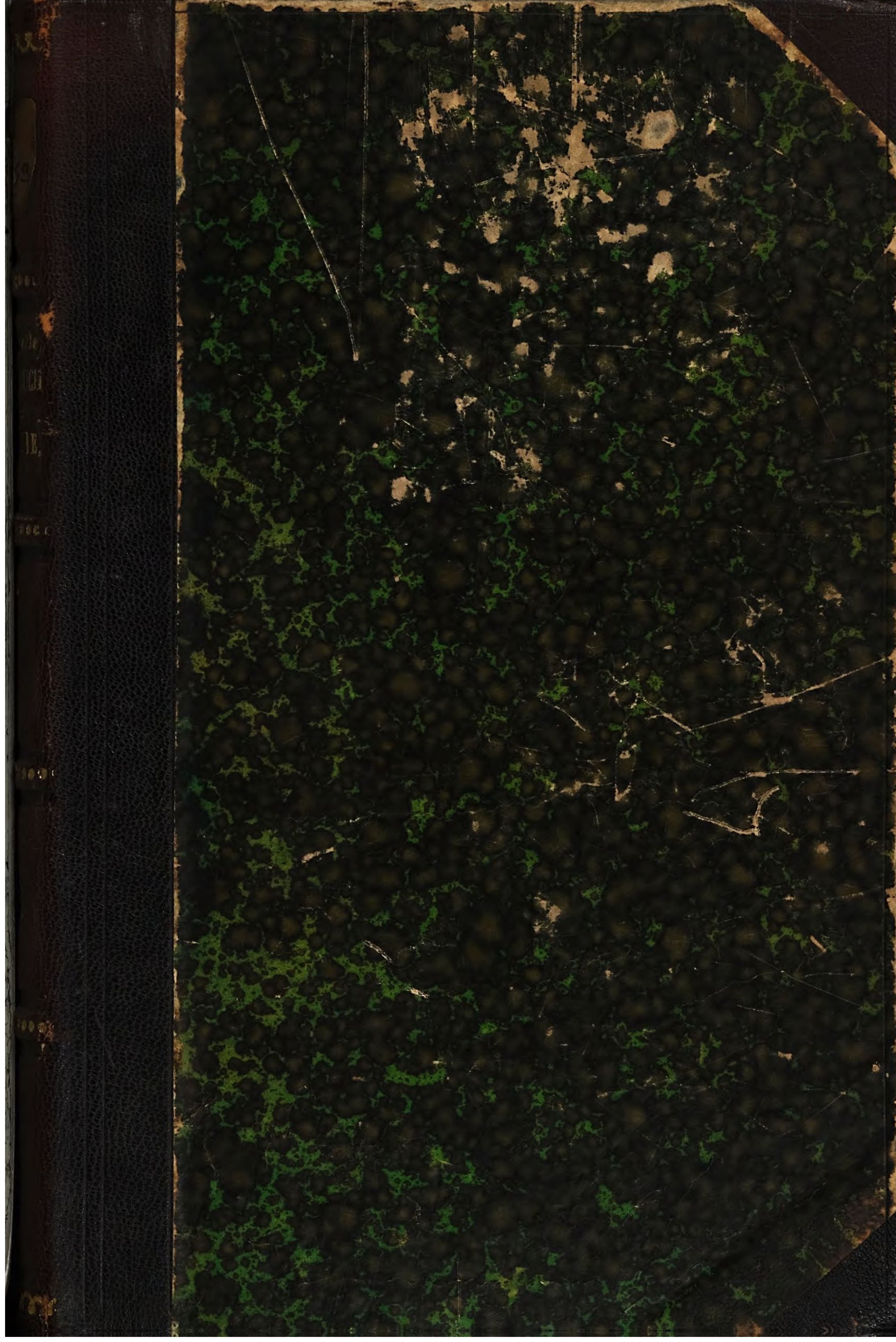




Ch.

$\frac{166^a}{2}$

LEHRBUCH DER CHEMIE

NACH DEN

NEUESTEN ANSICHTEN DER WISSENSCHAFT

FÜR DEN UNTERRICHT

AN

TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN.

ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

P a p i e r
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

LEHRBUCH DER CHEMIE

NACH DEN

NEUESTEN ANSICHTEN DER WISSENSCHAFT

FÜR DEN UNTERRICHT

AN

TECHNISCHEN LEHRANSTALTEN

BEARBEITET

VON

DR. MAX ZAENGERLE,

Professor am Königl. Realgymnasium zu München.

ZWEITER BAND.

ORGANISCHE CHEMIE.

MIT 31 HOLZSTICHEN.

DRITTE VERMEHRTE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1885.

Alle Rechte vorbehalten.



INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
§. 1. Organische Verbindungen	1
§. 2. Analyse der organischen Verbindungen	2
§. 3. Bestimmung der Dampfdichte	8
§. 4. Homologe Reihen	9

1. Cyanverbindungen.

§. 5. Cyan, Cyanmetalle	11
§. 6. Nitroprussidverbindungen	13
§. 7. Cyansäure, Sulfo cyansäure	14

2. Fettkörper (Methanderivate).

§. 8. Charakteristik der Fettkörper	15
---	----

I. Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n+2}$ oder Paraffine.

§. 9. Methan, Äthan, Propan, Butan	15
§. 10. Petroleum	17
§. 11. Teeröle	21
§. 12. Paraffin	22

II. Verbindungen der einwertigen Radikale.

1. Übersicht über die wichtigsten Gruppen der Verbindungen der einwertigen Alkoholradikale; Verbindungen mit zwei Atomen Kohlenstoff.

§. 13. Alkohole, Äther und Äthylate: Äthylalkohol, Äthyläther, Äthylchlorid etc.	23
--	----

	Seite
§. 14. Mercaptane, Thioäther und Mercaptide: Äthylhydrosulfid, Äthylsulfid	35
§. 15. Amine, Phosphine, Arsine: Äthylamin, Diäthylamin, Trimethylamin, Teträthylammoniumhydroxyd etc.	36
§. 16. Silicium- und Borverbindungen: Siliciumäthyl, Boräthyl	39
§. 17. Metallverbindungen: Zinkäthyl, Natriumäthyl, Kaliumäthyl	40
§. 18. Aldehyde und Ketone: Acetaldehyd, Aceton	41
§. 19. Organische Säuren oder Karbonsäuren: Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid etc.	43
§. 20. Thiosäuren und Thioanhydride: Thiacetsäure, Thiacetsäureanhydrid	50
§. 21. Amide und Nitrile: Acetamid, Diacetamid, Triacetamid	51
§. 22. Haloidsubstitutionsprodukte der Säuren: Chloressigsäuren, Chloral, Chloralhydrat	52

2. Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff.

§. 23. Methylalkohol, Methyläther, Chloroform, Jodoform, Methylcyanid, Trimethylamin, Arsendimethyl	54
§. 24. Methylaldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Äthylformiat, Formamid	58

3. Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff.

§. 25. Propylalkohol	59
§. 26. Propylaldehyd, Propionsäure	59
§. 27. Isomerien der Propylverbindungen	60

4. Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff.

§. 28. Butylalkohol	61
§. 29. Buttersäure, Äthylbutyrat	61
§. 30. Isomerien der Butylverbindungen	62

5. Verbindungen mit fünf und mehr Atomen Kohlenstoff.

§. 31. Primärer Pentylalkohol, Isopentylalkohol, Amylacetat	64
§. 32. Pentoylsäure, Valeriansäure, Amylvalerat	65
§. 33. Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure	65

III. Verbindungen der zweiwertigen Radikale.

§. 34. Übersicht über die wichtigsten Verbindungen	67
--	----

1. Verbindungen mit zwei Atomen Kohlenstoff.

§. 35. Äthylenalkohol, Äthylenoxyd, Stickstoffverbindungen des Äthylens	72
§. 36. Glycolsäure, Glycolaminsäure, Oxalsäure, Kaliumoxalat, Ammoniumoxalat, Amide der Oxalsäure	74

2. Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff.

- §. 37. Propylenalkohole, Trimethylenalkohol 77
 §. 38. Milchsäuren, Malonsäure 77

3. Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff.

- §. 39. Butylenalkohole 79
 §. 40. Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Zitronensäure 79

IV. Verbindungen der dreiwertigen Radikale.

- §. 41. Übersicht 85
 §. 42. Glycerin, Propenylchloride, Propenylnitrat, Propenylpalmitinat,
 Propenylstearinat 90
 §. 43. Allylalkohol, Allylsulfid, Allylthiocarbimid, Allyljodid 91
 §. 44. Acrylaldehyd, Acrylsäure 92
 §. 45. Ölsäure, Propenyloleat 94

V. Verbindungen der vierwertigen Radikale.

- §. 46. Übersicht 94
 §. 47. Acetylen, Erythrit 96

VI. Verbindungen sechswertiger Radikale.

- §. 48. Mannit, Dulcit, Sorbit 97

A n h a n g.

- §. 49. Natürlich vorkommende Fette 97
 Seifen 99
 Pflaster 101
 Stearinkerzen, Talgkerzen 101
 Leinölfirnis 102
 §. 50. Wachsorten 102

3. Kohlehydrate.

- §. 51. Charakteristik der Kohlehydrate 103

I. Zuckerarten.

- §. 52. Rohrzucker, Milchzucker, Maltose 104
 §. 53. Traubenzucker, Fruchtzucker, Galaktose, Inosit, Sorbin, Dambose 110
 §. 54. Saccharimetrie 112

II. Amylosen.

§. 55.	Stärke, Dextrin	113
§. 56.	Gummiarten : Arabisches Gummi, Pflanzenschleim, Pectinkörper	118
§. 57.	Cellulose	120
	Gespinnstfasern	122
	Papier	125

4. Glykoside.

§. 58.	Myronsäure, Phloridzin etc.	126
--------	-------------------------------------	-----

5. Gruppe des Harnstoffs und der Harnsäure.

§. 59.	Harnstoff, Guanidin, Kreatin, Kreatinin, Harnsäure	126
§. 60.	Xanthin, Sarkin, Guanin	129
	Theobromin, Kakaomasse, Schokolade	129
	Kaffein, Kaffee, Thee	130

6. Aromatische Verbindungen.

§. 61.	Charakteristik der aromatischen Verbindungen	132
--------	--	-----

I. Benzol und seine Substitutionsderivate mit kohlenstofffreien Radikalen.

§. 62.	Benzol	136
§. 63.	Halogenderivate	137
§. 64.	Oxyderivate: Phenol, Brenzkatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallussäure, Phloroglucin	137
§. 65.	Benzolsulfonsäuren	141
§. 66.	Nitroderivate	142
§. 67.	Amido-, Azo- und Diazoderivate: Anilin	145

II. Substitutionsderivate des Benzols mit kohlenstoffhaltigen Radikalen.

§. 68.	Übersicht	147
--------	---------------------	-----

1. Toluol.

§. 69.	Toluol	148
--------	------------------	-----

a) Toluolderivate, welche durch Substitution in der Hauptkette entstehen.

§. 70.	Halogenderivate	149
§. 71.	Oxyderivate: Orcin, Homobrenzkatechin, Kreosol, Kreosot . . .	151
§. 72.	Nitroderivate	152
§. 73.	Amido-, Azo- und Diazoderivate: Anilinfarben	152

b) Toluolderivate, welche durch Substitution in der Seitenkette entstehen.

§. 74.	Benzylchlorid, Benzylalkohol	155
§. 75.	Amygdalin, Benzaldehyd, Benzoesäure	155
	Chlorbenzoesäuren	157
	Nitro- und Amidobenzoesäuren, Hippursäure	157
	Oxybenzoesäuren, Salicin, Populin, Salicylsäure, Anisalkohol, Anisaldehyd, Anissäure, Protokatechusäure, Vanillinsäure, Vanillin, Gallussäure, Tannin	158

2. Kohlenwasserstoffe, C_8H_{10} .

§. 76.	Xylole, Toluylsäuren und Phtalsäuren	162
§. 77.	Phtaleine: Phenolphtalein, Resorcinphtalein, Pyrogallolphtalein .	163

3. Kohlenwasserstoffe, C_9H_{12} .

§. 78.	Kumole, Hydrozimtsäure	164
§. 79.	Allylbenzol, Zimtalkohol	164
§. 80.	Zimtaldehyd, Zimtsäure, Kumarsäure	164

4. Kohlenwasserstoffe, $C_{10}H_{14}$.

§. 81.	Cymole: Durol, Cymol, Thymol	166
§. 82.	Mellithsäure, Mellit	166

5. Indigogruppe.

§. 83.	Indigo, Indigoblau, Indigosulfonsäuren, Indigweiß, Isatin, Tri- oxindol, Dioxindol, Oxindol, Indol	166
--------	---	-----

6. Naphtalingruppe.

§. 84.	Allgemeines	169
§. 85.	Naphtalin, Naphtalinfarbstoffe	169
§. 86.	Anthracen, Antrachinon, Alizarin, Purpurin	171
§. 87.	Phenanthren	172

7. Ätherische Öle und Harze.

I. Ätherische Öle.

§. 88.	Charakteristik	172
§. 89.	Terpene: Terpentinöl	174
§. 90.	Kampferarten: Kampfer, Borneokampfer	176

II. Harze.

§. 91.	Charakteristik	177
§. 92.	Weichharze oder Balsame: Terpentin, Copaivabalsam, Perubalsam	178
§. 93.	Hartharze: Benzoeharz, Gummilack, Kopal, Quajakharz, Weihrauch, Drachenblut, Jalappenharz, Aloe, Bernstein, Asphalt .	179
§. 94.	Gummi- oder Schleimharze: Asa foetida, Ammoniakgummi, Gummi Guttae, Myrrhe	182
§. 95.	Kautschukkörper: Kautschuk, Guttapercha	182
	Lackfirnisse	184
	Kitte	185

8. Farbstoffe.

§. 96.	Charakteristik	185
--------	--------------------------	-----

I. Teerfarbstoffe.

Farbstoffe der Benzolgruppe, Indigofarbstoffe, Chinolin- und Pyridinfarbstoffe, Azofarbstoffe, Naphtalinfarbstoffe, Anthracenfarbstoffe	186
---	-----

II. Dem Tier- und Pflanzenreiche entstammende Farbstoffe.

§. 97.	Rote und violette Farbstoffe: Rotholz, Sandelholz, Safflor Alkanna, Kochenille, Kermes	188
§. 98.	Blaue Farbstoffe: Lackmus, Blauholz	188
§. 99.	Gelbe Farbstoffe: Gelbholz, Quercitron, Wau, Gelbbeeren, Kurkuma, Orlean, Puree, Safran	188
§. 100.	Grüne Farbstoffe: Blattgrün, Saftgrün	190
	Färberei und Zeugdruckerei	190

9. Bitterstoffe.

§. 101.	Aloin, Santonin, Kantharidin	192
---------	--	-----

10. Alkaloide.

§. 102.	Charakteristik	193
§. 103.	Pyridinbasen	194
§. 104.	Chinolinbasen	194

I. Sauerstofffreie Alkaloide.

§. 105.	Koniin, Nikotin	196
	Rauch- und Schnupftabakfabrikation	197

II. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

§. 106.	Alkaloide des Opiums: Morphin, Codein, Thebain	198
	Alkaloide der Chinaarten: Chinin, Cinchonin, Chinoidin	199
	Alkaloide der Strychnosarten: Strychnin, Brucin	200
	Atropin, Hyosciamin, Aconitin, Veratrin, Piperin, Sinapin, Berberin, Physostigmin, Solanin etc.	201

11. Gallenstoffe.

§. 107.	Glykocholsäure, Taurocholsäure, Gallenfarbstoffe	203
---------	--	-----

12. Eiweißkörper und Leimsubstanzen.

I. Eiweißkörper.

§. 108.	Charakteristik	204
§. 109.	Albumine: Eieralbumin, Eier	206
	Blutalbumin, Pflanzenalbumin	207
§. 110.	Kaseine: Tierischer Käsestoff, Milch, Butter, Käse, Molken	208
	Pflanzenkäsestoff	211
§. 111.	Fibrine: Blutfibrin	211
	Muskelfibrin, Fleisch	212
	Pflanzenfibrin	214
§. 112.	Proteide: Hämoglobin, Vitellin, Cholin, Neurin, Betain	214
	Peptone	216

II. Leimsubstanzen.

§. 113.	Charakteristik	216
§. 114.	Knochen und Knochenleim	216
§. 115.	Knorpel und Knorpelleim	219
§. 116.	Haut des Tierkörpers	219
	Gerberei	220
§. 117.	Hornstoff	222
§. 118.	Chitin, Fibroin, Schleimstoffe	223

Anhang zur Gruppe der Eiweißkörper und Leimsubstanzen.

1. Atmung und Ernährung der Tiere.

§. 119.	Blut	223
§. 120.	Atmung und tierische Wärme	224
§. 121.	Ernährung der Tiere	226
§. 122.	Flüssige Exkreme (Harn)	229
§. 123.	Feste Exkreme (Fäces)	231

2. Fäulnis und Gärung.

§. 124.	Allgemeines	232
§. 125.	Fäulnis (Verwesung, Vermoderung)	233
	Humussubstanzen	235
§. 126.	Gärung	235
	Alkoholgärung	236
	Weinbereitung	238
	Bierbrauerei	239
	Branntwein- und Spiritusfabrikation	241
	Brotbäckerei	245
	Milchsäuregärung	245
	Buttersäuregärung und schleimige Gärung	245
	Essiggewinnung aus geistigen Flüssigkeiten	246
§. 127.	Konservierung organischer Körper	248

ORGANISCHE CHEMIE.

Einleitung.

§. 1. **Begriff der organischen Chemie.** Die aus dem Pflanzenreiche und Tierreiche abstammenden Substanzen, wie z. B. Holz, Knochen und dergleichen, enthalten gewisse Stoffe, die der festen Erdrinde entnommen sind und die bei der Verbrennung derselben als Asche zurückbleiben. Die Menge dieser unorganischen Bestandteile ist aber im ganzen ziemlich gering. Die Hauptmasse aller Organismen besteht aus eigentümlichen Verbindungen, welche in großer Mannigfaltigkeit auftreten und sämtlich ausser dem Kohlenstoff, als dem wesentlichen Bestandteil, mindestens noch eins der drei Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, sowie zuweilen Schwefel und Phosphor enthalten. Diese Verbindungen hat man zunächst organische Verbindungen genannt.

Der Kohlenstoff kann mit den genannten Elementen zu folgenden Kombinationen zusammentreten:

CH	CHO	CHNO	CHONS
CO	CNO	CHNS	CHNOP
CN	CHN		
	CHS		

Früher glaubte man, dass die organischen Verbindungen nur durch den Lebensprozess erzeugt werden könnten und nahm an, dass ihre Entstehung nach anderen Gesetzen statffinde, als die der unorganischen Körper. Diese Ansicht hat sich als irrig erwiesen. Zahlreiche organische Verbindungen, die wir als Bestandteile pflanzlicher und tierischer Organismen kennen, lassen sich auch künstlich, ausserhalb des Organismus und ohne Mitwirkung desselben, im Laboratorium durch Synthese darstellen. Ausserdem lassen sich, indem man die natürlichen oder die künstlich dar-

gestellten organischen Verbindungen mit anderen organischen oder unorganischen Verbindungen unter Umständen zusammenbringt, welche die Thätigkeitsäußerungen der chemischen Affinität begünstigen, durch Addition, durch Austausch der vorhandenen Elemente gegen andere, überhaupt durch chemische Reaktion unzählige neue Verbindungen darstellen.

Diese Thatsachen haben die Chemiker genötigt, die frühere natürliche Scheidewand durch eine künstliche zu ersetzen, und, mit Beibehaltung der alten Benennung, die Verbindungen des Kohlenstoffs als Gegenstand der organischen Chemie zu behandeln. Wir nehmen gegenwärtig „organische Chemie“ für gleichbedeutend mit „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ und rechnen zu den organischen Verbindungen alle Kohlenstoffverbindungen mit Ausnahme der wenigen verhältnismäßig einfacheren Verbindungen, wie Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd u. a., welche wir schon in der unorganischen Chemie behandelt haben.

Gewisse organische Substanzen zeigen eine besondere äußere Form, welche immer Produkt des pflanzlichen oder tierischen Lebensprozesses ist und nicht künstlich aus den Elementen aufgebaut werden kann; man nennt dieselben organisiert. So zeigt der Zellstoff — ein organischer Körper — in Form einer Pflanzenzelle oder als Aggregat vieler Zellen in Form eines Gewebes, einer Faser u. s. w. diese organisierte Struktur. Die organisierte Struktur kann durch Auflösen zerstört werden und der durch Fällen aus der Lösung in formloser pulveriger Gestalt erhaltene Zellstoff ist chemisch unverändert, er bleibt, was er war, ein organischer Körper.

§. 2. **Analyse der organischen Verbindungen.** Nur für eine verhältnismäßig sehr kleine Anzahl organischer Verbindungen ist es gelungen, charakteristische Erkennungsmittel zu entdecken, wie wir sie für die unorganischen Verbindungen kennen, deren Zusammensetzung wir meistens durch wenige Reaktionen mit aller Sicherheit festzustellen im stande sind. Die Mehrzahl der organischen Verbindungen läßt sich nur durch Ermittlung ihrer physikalischen Eigenschaften, insbesondere des Schmelzpunktes und Siedepunktes und ihrer quantitativen Zusammensetzung genau erkennen. Letztere ermittelt man durch die sogenannte organische Elementaranalyse.

Bevor man zur Bestimmung des Mengenverhältnisses schreitet, in welchem irgend ein Element in einer chemischen Verbindung enthalten ist, müssen auch sämtliche übrigen Bestandteile derselben bekannt sein, da je nach ihrer Art und Natur die Methoden der quantitativen Analyse häufig abzuändern sind. Der quantitativen Analyse hat daher die qualitative vorauszugehen.

a. Qualitative Elementaranalyse.

Erkennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Die Prüfung auf Kohlenstoff und Wasserstoff, welche meistens überflüssig ist, führt man in der Weise aus, daß man den zu untersuchenden vollkommen trockenen Körper mit Kupferoxyd mengt und erhitzt oder, wenn derselbe flüchtig ist, ihn als Gas über glühendes Kupferoxyd leitet. Der Kohlenstoff der Substanz verbrennt zu Kohlen säureanhydrid, welches bei seinem Einleiten in Kalkwasser an der entstehenden Trübung erkannt wird. Der Wasserstoff verbrennt zu Wasser, welches sich an den kälteren Teilen des Apparates in Tropfen ansammelt.

Erkennung des Stickstoffs. Die stickstoffhaltigen Körper zeigen beim Erhitzen in einer Glasröhre den eigentümlichen Geruch nach verbrannten Federn; die entweichenden Gase enthalten Ammoniak. Sicherer wird das sich hierbei bildende Ammoniak erkannt, wenn man der Substanz vor dem Erhitzen etwas Kalium- oder Calciumhydroxyd zugesetzt hat (vergl. S. 189).

In stickstoffhaltigen Körpern, welche in dieser Weise behandelt kein Ammoniak entwickeln (Nitrate, Nitroverbindungen etc.), läßt sich der Stickstoffgehalt nachweisen, wenn man die zu untersuchende vollkommen trockene Substanz in einer trockenen Proberröhre mit einem Stückchen Natrium erhitzt. Es entsteht unter diesen Umständen aus dem Stickstoff und einem Teil des Kohlenstoffs der Substanz Cyan, welches sich mit dem Natrium zu Natriumcyanid vereinigt, das, in Wasser gelöst und mit einer Ferrisalzlösung versetzt, Berlinerblau liefert.

Erkennung des Sauerstoffs. In einzelnen Fällen erkennt man den Sauerstoffgehalt organischer flüssiger Verbindungen daran, daß sie mit Natrium zusammengebracht, dieses oxydieren, wobei der Wasserstoff in Bläschen entweicht. In den meisten Fällen aber kann man den Sauerstoffgehalt organischer Stoffe nur aus der quantitativen Bestimmung der übrigen Elemente erschließen.

Erkennung des Schwefels und Phosphors. Alle schwefel- und phosphorhaltigen organischen Substanzen liefern, wenn man sie mit einer Mischung von Natriumkarbonat und Salpeter glüht, schwefelsaure und phosphorsaure Salze, welche sich durch die geeigneten Reagenzien nachweisen lassen.

Erkennung des Chlors, Broms und Jods. Beim Glühen der Chlor, Brom und Jod enthaltenden Substanzen mit Kalk werden die Haloidverbindungen des Calciums gebildet, welche in der Lö-

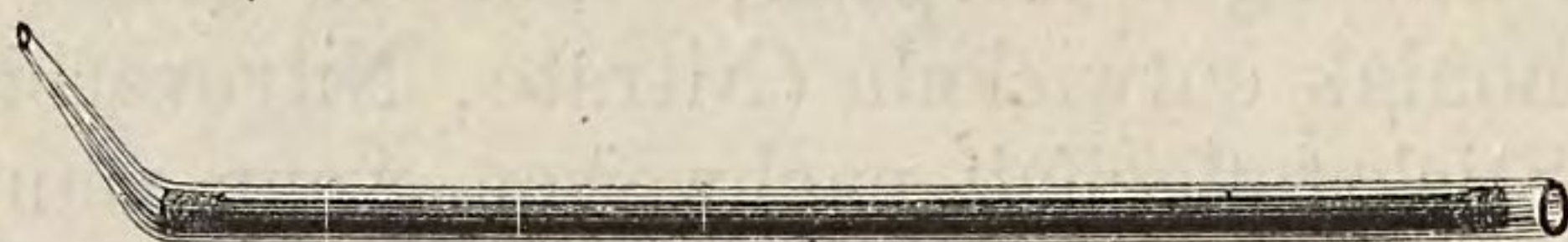
sung in verdünnter Salpetersäure durch Silbernitrat leicht erkannt werden.

Die Ermittlung anderer Elemente geschieht meist nach Zerstörung der organischen Substanz durch Hitze, nach dem gewöhnlichen Gange, wie ihn die analytische Chemie vorschreibt.

b. Quantitative Elementaranalyse.

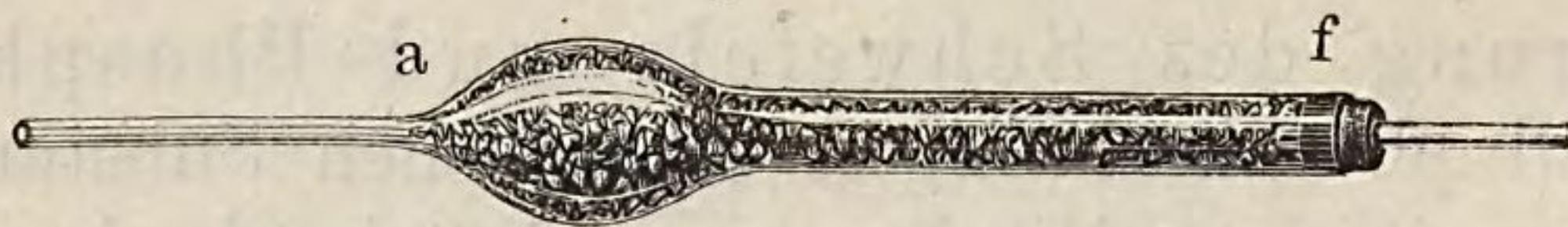
Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Um die Menge des in einer organischen Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu bestimmen, wird die Substanz verbrannt und zwar dadurch, daß dieselbe mit Kupferoxyd vermischt geglüht wird, wobei der Kohlenstoff und Wasserstoff sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds zu Kohlensäureanhydrid und Wasser verbinden. Man benutzt zu dieser Verbrennung eine 50 bis 60 cm lange Röhre von schwer schmelzbarem Kaliumglase, welche an einem Ende offen und am anderen zu einer feinen Spitze ausgezogen ist (Fig. 1). Ist die zu analysierende Substanz

Fig. 1.



ein fester Körper, so füllt man erst ein Viertel der Röhre mit vollkommen trockenem, frisch geglühtem Kupferoxyd, bringt dann die genau gewogene Substanz (0,2 bis 0,3 g) hinzu und mischt dieselbe mittels eines korkzieherförmig gewundenen Messingdrahtes so innig als möglich mit dem Oxyd. Die Röhre wird dann mit Kupferoxyd vollgefüllt, sanft auf den Tisch aufgeklopft, damit ein Kanal entsteht, durch welchen die Verbrennungsprodukte entweichen können, und durch einen gut schließenden Kork mit den vorher genau abgewogenen Absorptionsapparaten Fig. 2 und Fig. 4 luftdicht verbunden; Fig. 2 besteht aus einer Kugelhöhre, welche mit

Fig. 2.



Stückchen von scharf getrocknetem porösem Calciumchlorid angefüllt ist (Fig. 3 zeigt eine andere Form dieser Röhre). Alles Wasser und aller Wasserdampf wird in dieser Röhre vollständig zurückgehalten, während das Kohlensäureanhydrid unabsorbiert durchgeht; letzteres geht dann durch den Liebigschen Kugel-

apparat (Fig. 4), welcher konzentrierte Kaliumlauge enthält, die das Kohlensäureanhydrid absorbiert.

Fig. 3.

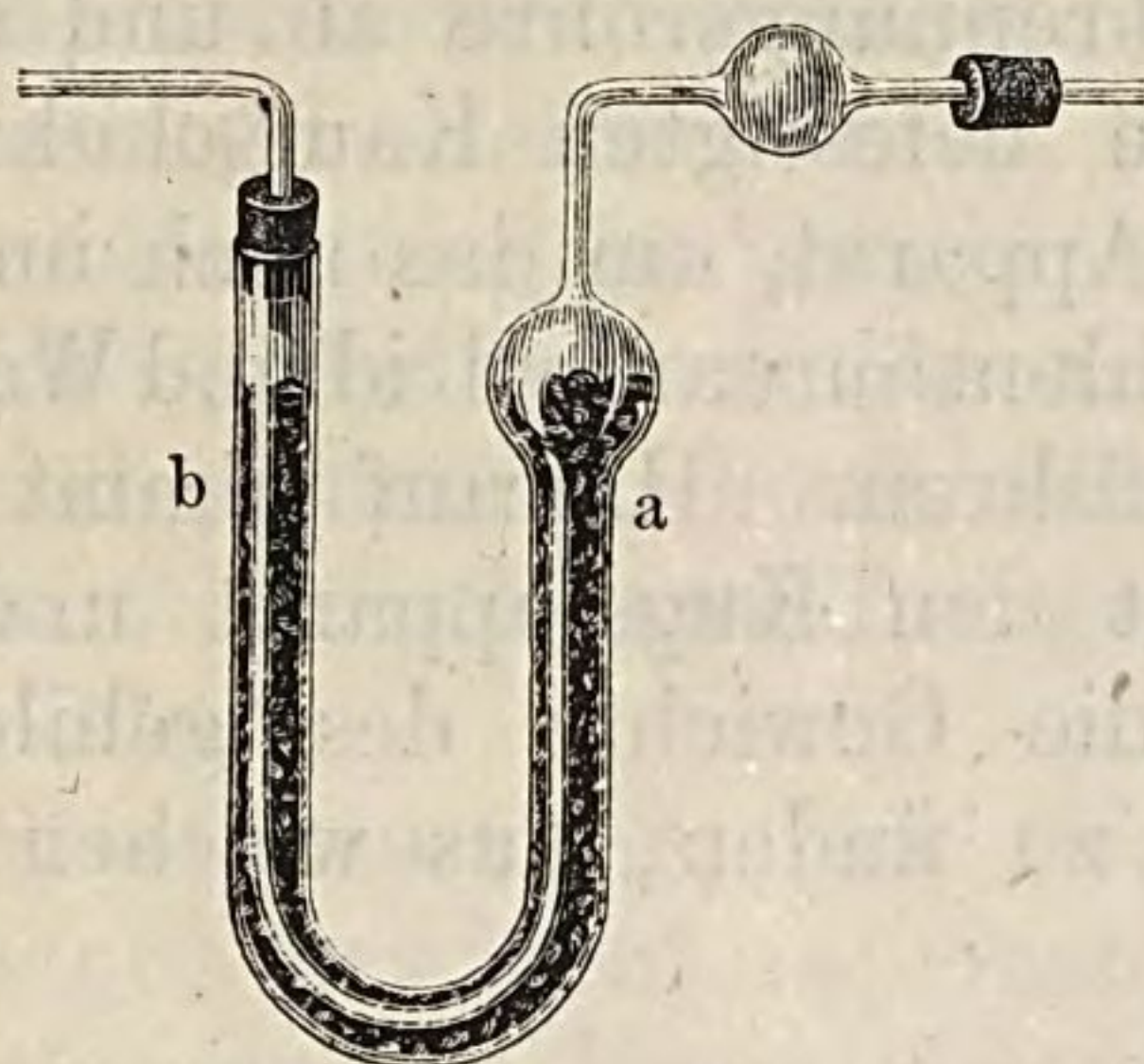
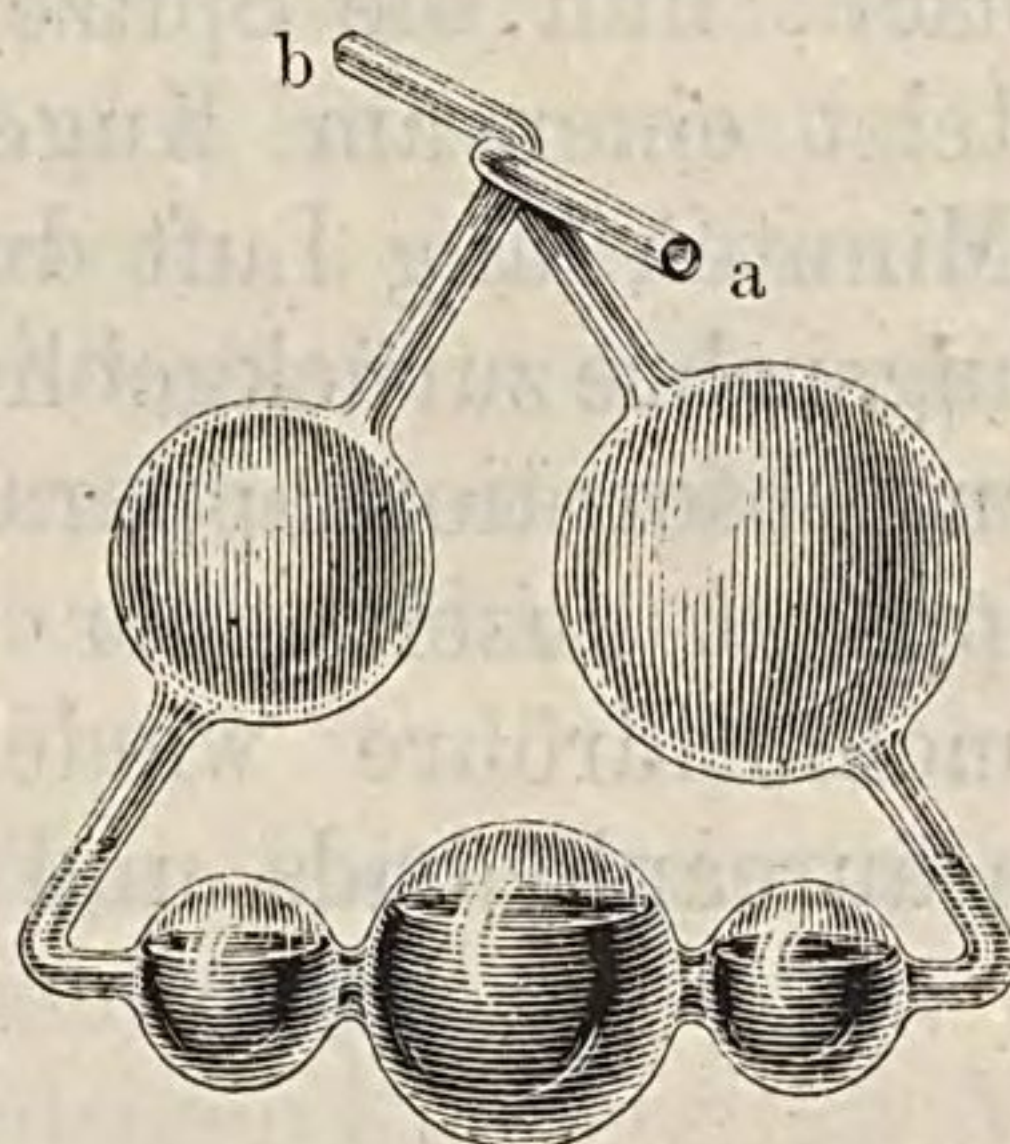
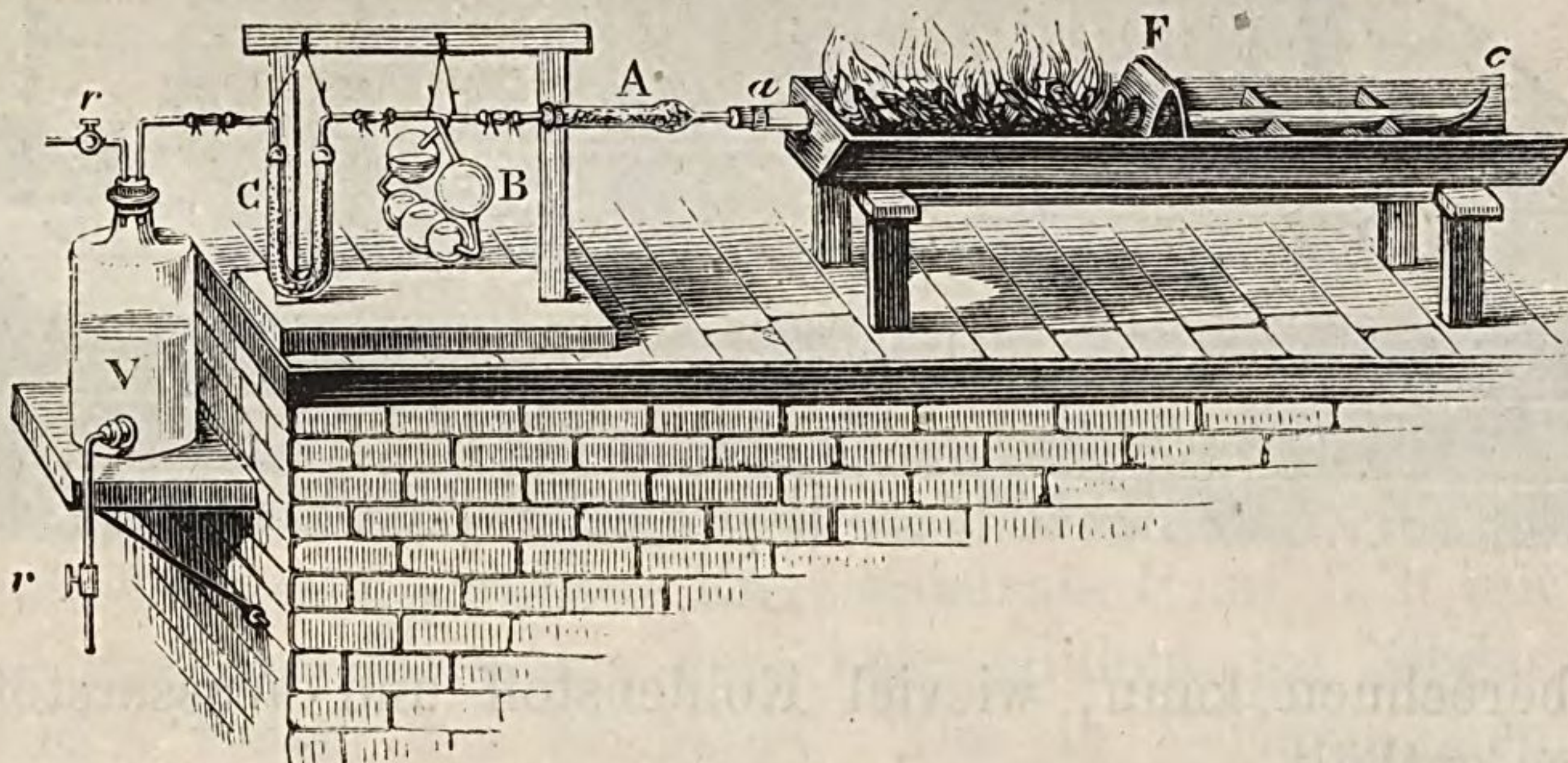


Fig. 4.



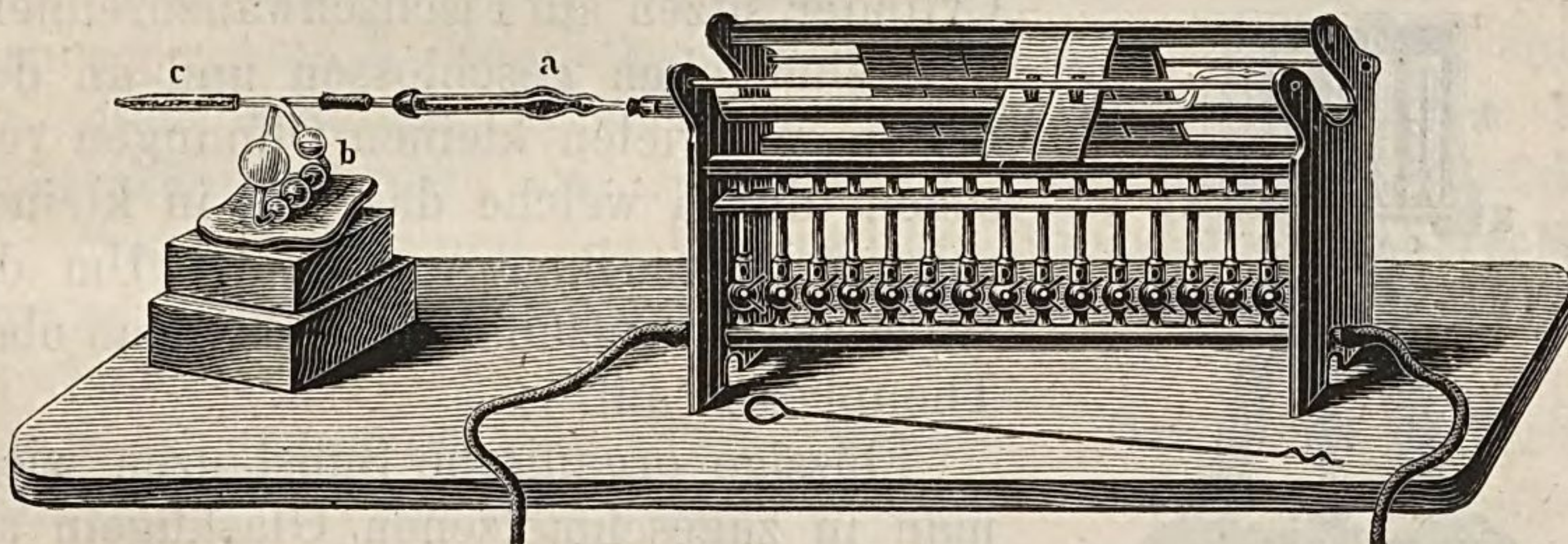
Die Röhre wird in eigens dazu konstruierten langen Öfen entweder durch glühende Kohlen (Liebig's Ofen, Fig. 5) oder

Fig. 5.



durch Leuchtgas (v. Babos Ofen, Fig. 6) zum Glühen erhitzt und zwar so, daß man, von vorn anfangend, mit dem Erhitzen ganz

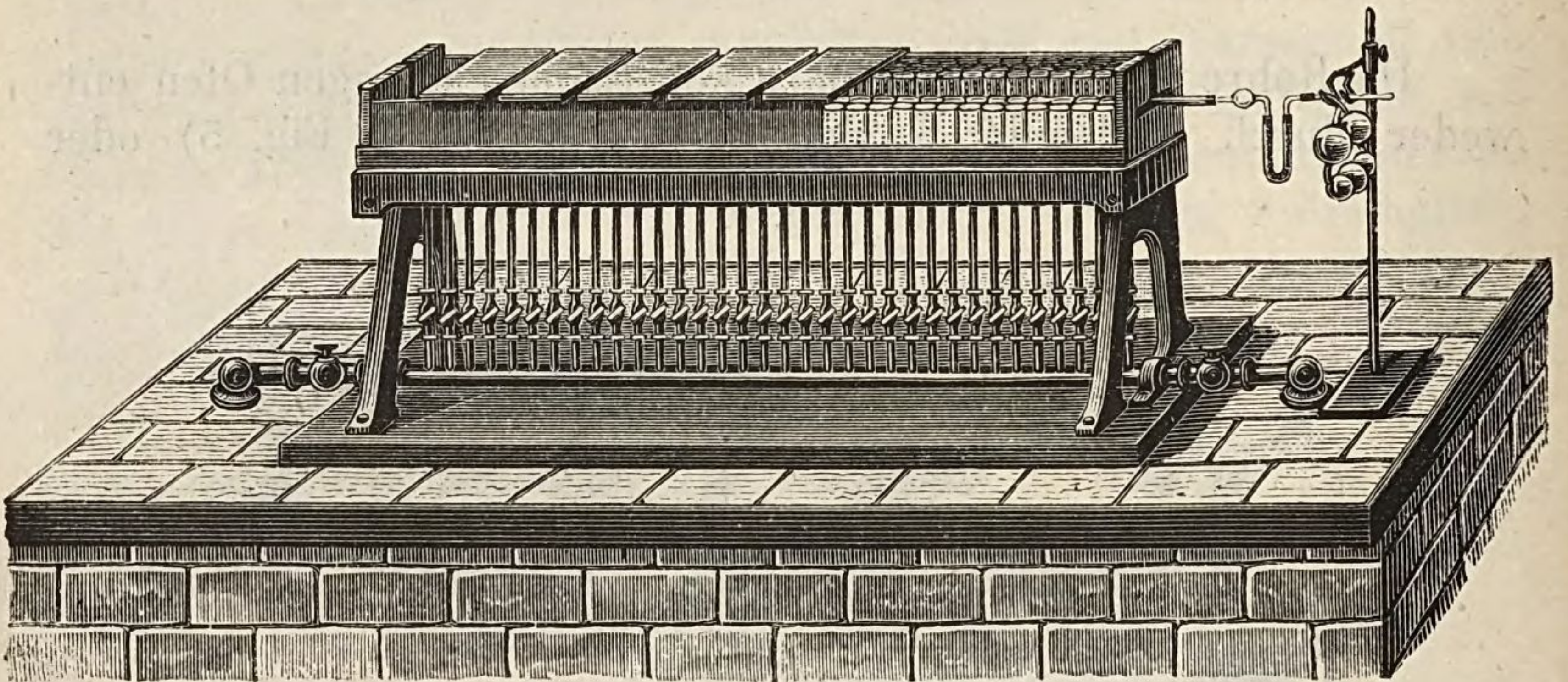
Fig. 6.



allmählich gegen die Spitze zu fortschreitet. Sobald die Erhitzung an dem Teil der Röhre beginnt, in welchem die Substanz mit dem Oxyde gemischt enthalten ist, findet eine langsame Verbrennung

statt, deren Ende man daran erkennt, daß keine Gasblasen mehr in den Kugelapparat eintreten, sondern die Kaliumlauge anfängt zurückzusteigen, indem sie das Kohlensäureanhydrid absorbiert. Man bricht nun die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt mittelst einer am Kugelapparate befestigten Kautschukröhre einige Minuten lang Luft durch den Apparat, um das noch im Verbrennungsröhre zurückgebliebene Kohlensäureanhydrid und Wassergas den Absorptionsapparaten zuzuführen. Hierauf nimmt man den Apparat auseinander und wägt den Kugelapparat und die Calciumchloridröhre wieder, um die Gewichte des gebildeten Kohlensäureanhydrids und Wassers zu finden, aus welchen man

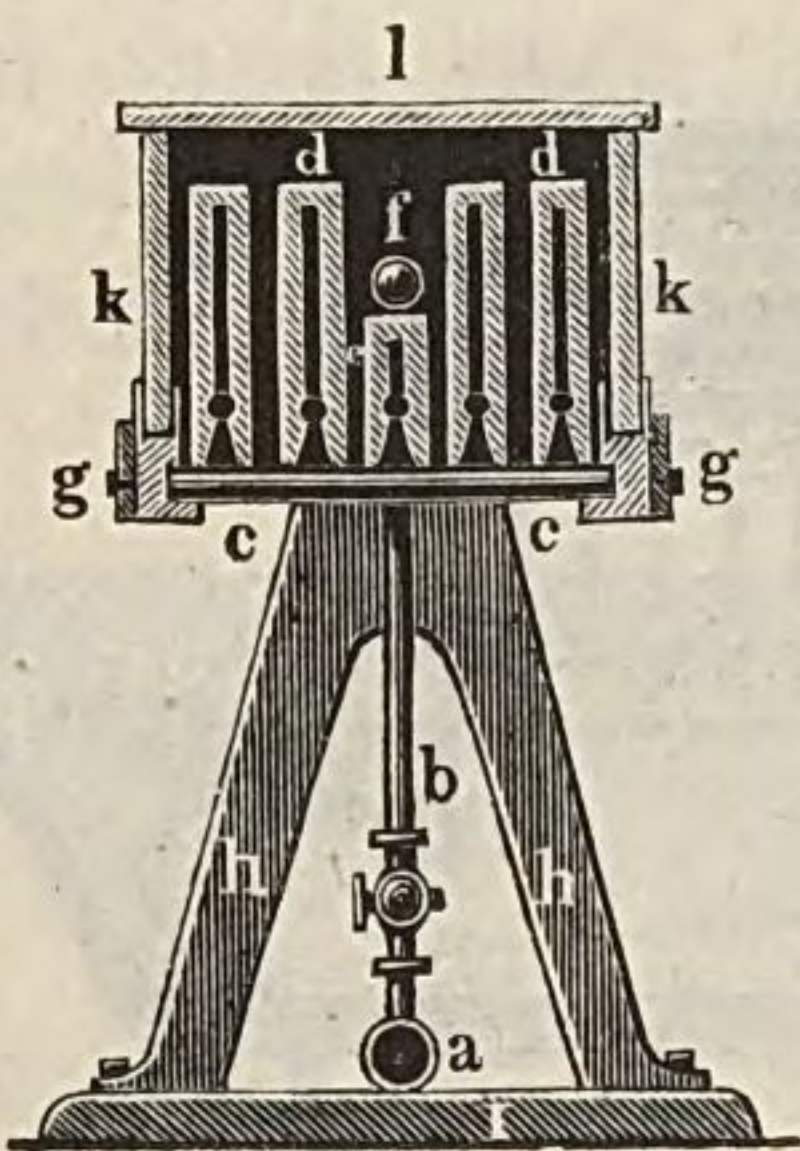
Fig. 7.



leicht berechnen kann, wieviel Kohlenstoff und Wasserstoff die Substanz enthält.

Bei einem anderen von Hofmann eingeführten Ofen, Fig. 7 und 8, wird durch zum Glühen erhitzte Thoncyliner eine ähnliche Wirkung erzielt, wie die der Kohlen in dem Liebigschen Ofen. Die hohlen Cylinder sitzen auf Fischschwanzbrennern auf, sind oben geschlossen und an den Seiten mit vielen kleinen Öffnungen versehen, durch welche das Gas in kleinen spitzen Flämmchen ausströmt. Um die Hitze zusammenzuhalten, deckt man oben Thonplatten auf.

Fig. 8.



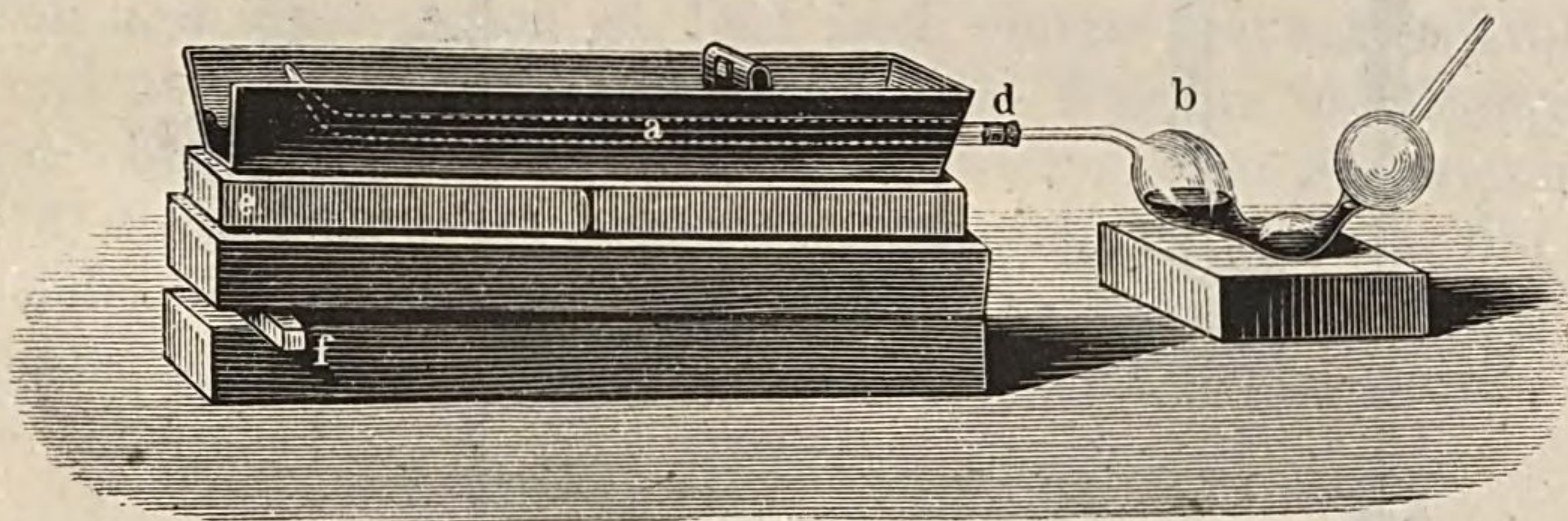
Die hohlen Cylinder sitzen auf Fischschwanzbrennern auf, sind oben geschlossen und an den Seiten mit vielen kleinen Öffnungen versehen, durch welche das Gas in kleinen spitzen Flämmchen ausströmt. Um die Hitze zusammenzuhalten, deckt man oben Thonplatten auf.

Flüssige organische Substanzen wiegt man in zugeschmolzenen Glaskugeln ab, bringt in die Röhre etwas Kupferoxyd, dann das Kügelchen, nachdem man vorher die Spitze abgebrochen hat, füllt die Röhre mit Kupferoxyd voll und verfährt wie vorher.

Ist in der organischen Substanz auch Stickstoff oder Chlor enthalten, so bringt man in den vorderen Teil der Röhre metallisches Kupfer (Drehspäne), welches das sich entwickelnde Chlor als Cuprochlorid zurückhält, das sich gern bildende Stickoxydgas aber zerlegt. Beide würden, falls sie in den Kaliapparat gelangen, falsche Resultate herbeiführen. Substanzen, welche Schwefel oder Haloide enthalten, ebenso Salze von Alkalien, werden mit Bleichromat verbrannt, damit weder Chlor und Schwefligsäureanhydrid in die Absorptionsgefäße gelangen, noch Kohlensäureanhydrid zurückbleibt.

Bestimmung des Stickstoffs. Die Bestimmung des Stickstoffs geschieht in einem ähnlichen Apparat. Man erhitzt eine abgewogene Menge des stickstoffhaltigen Körpers mit Natronkalk (Ätzkalk, welcher mit Natriumlauge gelöscht ist), in der Verbrennungsröhre *a*, Fig. 9, fängt das entstandene Ammoniak in

Fig. 9.



dem mit Salzsäure gefüllten Kugelapparate *b* auf, fällt mit Platinchlorid und berechnet aus dem beim Glühen des Niederschlages erhaltenen Platin den Stickstoff. Um in Verbindungen, deren Stickstoff beim Glühen mit Alkalien nicht oder nicht vollständig in Ammoniak verwandelt wird, den Stickstoff zu bestimmen, verbrennt man dieselben auf ähnliche Weise wie bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in einer Röhre mit Kupferoxyd und Kupferdrehspänen und fängt die Gase, welche aus einem Gemische von Kohlensäureanhydrid, Wasserdampf und reinem Stickstoff bestehen, in einer graduierten weiten Glasröhre auf. Kohlensäureanhydrid und Wasserdampf läßt man durch Ätzkali absorbieren, bestimmt das Volumen des Stickstoffs und berechnet daraus unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck dessen Gewicht.

Bestimmung des Sauerstoffs. Der Sauerstoffgehalt wird immer nur aus dem Verlust bestimmt, indem man die Summe aller übrigen Bestandteile, auf 100 Gewichtsteile berechnet, von 100 abzieht.

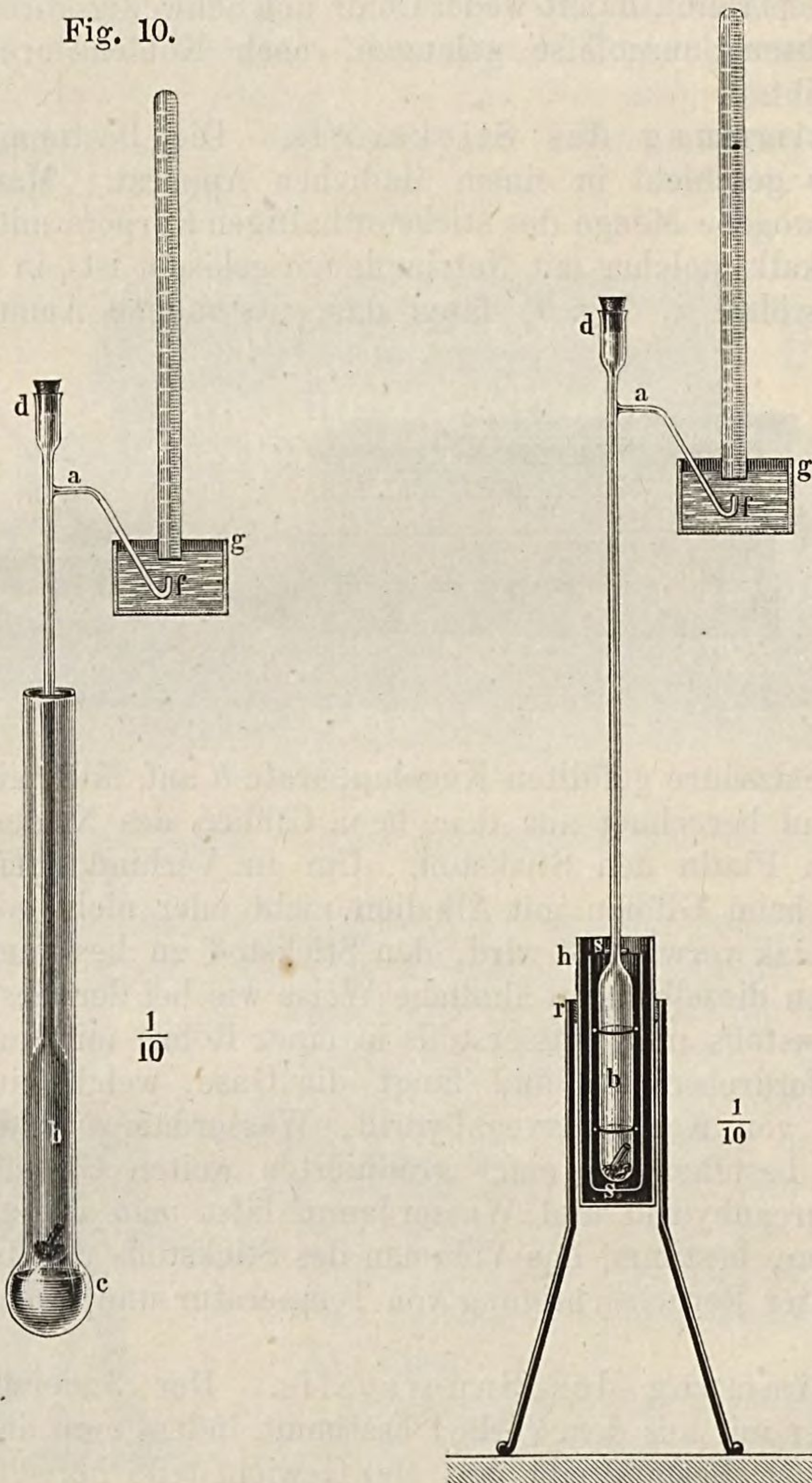
Zur Bestimmung von Chlor, Brom, Jod, Schwefel u. s. w. zerstört man, ähnlich wie bei der qualitativen Prüfung, durch Glühen

mit Kalk oder mit einem Gemisch von Natriumkarbonat und Salpeter u. s. w. die organische Substanz, bringt dann das Element, dessen Menge bestimmt werden soll, auf geeignete Weise in Lösung und ermittelt in gewöhnlicher Weise die Gewichtsmenge desselben.

§. 3. **Bestimmung der Dampfdichte.** Die Dampfdichte oder das Volumgewicht eines Gases oder Dampfes kann nach mehreren

Fig. 11.

Fig. 10.



verschiedenen Methoden ermittelt werden. Wir erwähnen hier nur die von D. und C. Meyer angegebene, welche mit großer Einfachheit Sicherheit in der Ausführung verbindet.

Der Apparat ist in Fig. 10 dargestellt; er besteht aus dem Siedekolben *c*, in welchem man das Glasgefäß *b*, auf dessen Boden sich etwas Asbest befindet und das mit einem Kautschukstopfen verschlossen werden kann, durch die Dämpfe einer Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin, Diphenylamin) oder bei gröfserer Hitze auch in einem Bade von geschmolzenem Blei, Fig. 11, auf eine konstante Temperatur erwärmt. Dann öffnet man den Stopfen bei *d* und läfst schnell die abgewogene Menge Substanz, deren Menge so gewählt sein muß, daß ihr Dampf weniger als die Hälfte von *b* einnimmt, in den Apparat fallen und verschließt wieder. Darauf stülpt man augenblicklich den mit Wasser gefüllten Cylinder über die Entbindungsröhre *a*. Die Substanz verdampft und verdrängt bei jeder Temperatur ein gleiches Volumen Luft, welche sich in dem Mefscylinder ansammelt. Sobald keine Luftblasen mehr auftreten, entfernt man den Stopfen, bringt die Mefsröhre in einen geräumigen mit Wasser gefüllten Cylinder, so daß das Niveau außen und innen gleich ist, liest nach einiger Zeit das Luftvolumen ab und notiert zugleich Temperatur des Wassers und Barometerstand. Bedeutet *s* das Gewicht der Substanz, *b* den Barometerstand bei 0°, *t* die Temperatur des Wassers und der Luft, *w* die Spannung des Wasserdampfes bei derselben und *v* das gemessene Luftvolumen, so ist die Dampfdichte der Substanz gegen Luft:

$$d = \frac{s \times 760 (1 + 0,003665 t)}{(b - w) v \times 0,001293}.$$

Wasserstoff ist 14,435 mal leichter als Luft, daher ist $d \times 14,435$ die Dampfdichte der Substanz gegen Wasserstoff; wenn man die Dampfdichte der Substanz gegen Wasserstoff, ihr Gasvolumengewicht, mit 2 multipliziert, so erhält man ihr Molekulargewicht (§. 19 u. Ch.). Wie man nach Feststellung des Molekulargewichts aus der prozentischen Zusammensetzung die Formel der betreffenden Substanz ableitet, haben wir bereits §. 26 u. Ch. an einem Beispiele erläutert.

Hat man die empirische Formel eines Körpers festgestellt, so gilt es, durch ein eingehendes Studium der Metamorphosen desselben auch seine Konstitution zu ergründen und danach seine rationelle Formel oder Konstitutionsformel (vergl. §. 30 u. Ch.) aufzustellen, eine der mühevollsten Aufgaben der Chemie.

§. 4. **Homologe Reihen.** Viele organische Verbindungen, die untereinander in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften ähnlich sind, zeigen eine ebenso grofse Übereinstimmung in ihrer chemischen Zusammensetzung. Sie lassen sich nämlich in Reihen bringen, deren einzelne Glieder sich in ihrer Zusammensetzung durch *n*mal CH₂ unterscheiden und zwar in der Art, daß, von dem Anfangsgliede beginnend, jedes nachfolgende CH₂ mehr

enthält. Solche Verbindungen nennt man homologe Verbindungen und eine Reihe solcher Körper eine homologe Reihe.

Derartige homologe Reihen bilden die Alkohole der Fettkörper und die denselben entsprechenden Säuren, nämlich:

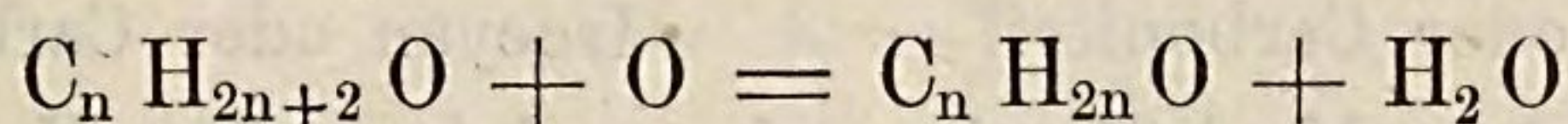
Methylalkohol = CH_4O	Ameisensäure = CH_2O_2
Äthylalkohol = $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Essigsäure = $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
Propylalkohol = $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Propionsäure = $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
Butylalkohol = $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Buttersäure = $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
Pentylalkohol = $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	Valeriansäure = $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$
Hexylalkohol = $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	Capronsäure = $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$
Heptylalkohol = $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	Önanthylsäure = $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$
etc.	etc.

Homologen Reihen angehörende organische Verbindungen zeigen stets gleichen chemischen Charakter. Entweder sind die Glieder alle Alkohole, oder alle Säuren, oder alle Basen u. s. w. Auch in ihren besonderen Eigenschaften zeigen sie große Übereinstimmung, die sich aber um so mehr abschwächt, je entfernter diese Glieder voneinander sind. So sind Methylalkohol und Äthylalkohol, Ameisensäure und Essigsäure einander außerordentlich ähnlich, während zwischen Methylalkohol und Cetylalkohol, sowie zwischen Ameisensäure und Stearinsäure, von denen Cetylalkohol und Stearinsäure zu den höchsten Gliedern der Reihen gehören, ein bedeutender Unterschied existiert. Die Verschiedenheiten homologer Körper in ihren Eigenschaften sind wie die Verschiedenheiten in ihren Zusammensetzungen, Abstufungen. Es zeigt sich dies am besten bei der Beobachtung der Siedepunkte der Verbindungen. Für jede CH_2 , welche eine solche Verbindung mehr enthält, erhöht sich in obigen Reihen der Siedepunkt regelmäßig um circa 19° . Äthylalkohol siedet bei 78° , Propylalkohol bei 97° u. s. w. Die Ameisensäure siedet bei 100° , die Essigsäure bei 119° , so daß sich der Siedepunkt der übrigen Verbindungen einer homologen Reihe aus dem Siedepunkte einer derselben berechnen läßt.

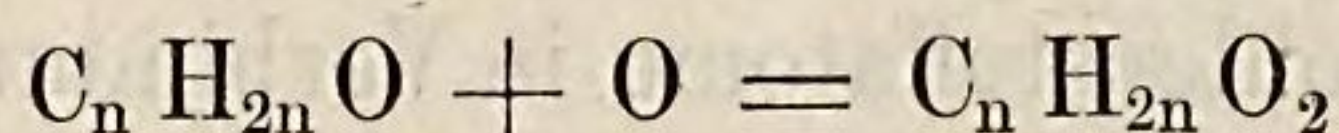
Die Übereinstimmung in den Gliedern homologer Reihen gibt sich auch dadurch zu erkennen, daß sie gleichen zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt, analoge Zersetzungsprodukte geben, die wieder unter sich homolog sind:

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
Äthylalkohol Aldehyd	Aldehyd Essigsäure
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$
Propylalkohol Propylaldehyd	Propylaldehyd Propionsäure
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O} + \text{O} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O} + \text{O} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
Butylalkohol Butylaldehyd	Butylaldehyd Buttersäure
u. s. w.	

Alle Glieder einer homologen Reihe lassen sich durch eine einzige allgemeine Formel ausdrücken: die obiger Alkohole z. B. ist $C_n H_{2n+2} O$. Da ferner die Produkte derselben Reaktion miteinander wieder eine homologe Reihe bilden, so lassen sich auch die Umsetzungen in Form allgemeiner Gleichungen angeben. In dem Ausdrücke



z. B. ist der Übergang aller Alkohole in die homologen Aldehyde und in der allgemeinen Gleichung



der Übergang aller Aldehyde in die homologen organischen Säuren angegeben.

1. Cyanverbindungen.

§. 5. **Cyan, Cyanmetalle**, $(CN)' = Cy$, ist eines der einfachsten organischen Radikale. Seine Zusammensetzung und sein chemisches Verhalten weisen ihm eine Stellung zu, nach welcher es gewissermaßen die Grenze zwischen den unorganischen und organischen Körpern bezeichnet.

Die Darstellung des Cyans wurde schon im unorganischen Teile beschrieben, wo auch mehrere Verbindungen erwähnt wurden, die wir der Übersicht wegen hier zusammenstellen.

Freies Cyan; S. 225.

Cyanwasserstoffsäure; S. 226.

Kaliumcyanid; S. 305.

Silbercyanid; S. 397.

Quecksilbercyanid; S. 409.

Aurocyanid; S. 418.

Auricyanid; S. 419.

Wasserstoffferrocyanid; S. 513.

Kaliumferrocyanid; S. 513.

Wasserstoffferricyanid; S. 515.

Kaliumferricyanid; S. 515.

Ferriferrocyanid (Berlinerblau); S. 516.

Ferroferricyanid (Turnbullblau); S. 516.

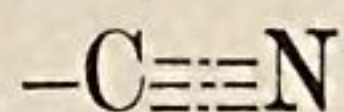
Kaliumplatinocyanid; S. 544.

Kupferplatinocyanid; S. 544.

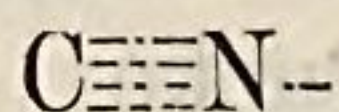
Wasserstoffplatinocyanid; S. 544.

Magnesiumplatinocyanid; S. 544.

Je nachdem die das Cyan zusammensetzenden Atome durch je drei oder je vier Valenzen zusammengehalten werden, tritt dasselbe in zwei Modifikationen auf, welche man als echtes Cyan oder Carbonitril und Isocyan oder Carbammonium unterscheidet:



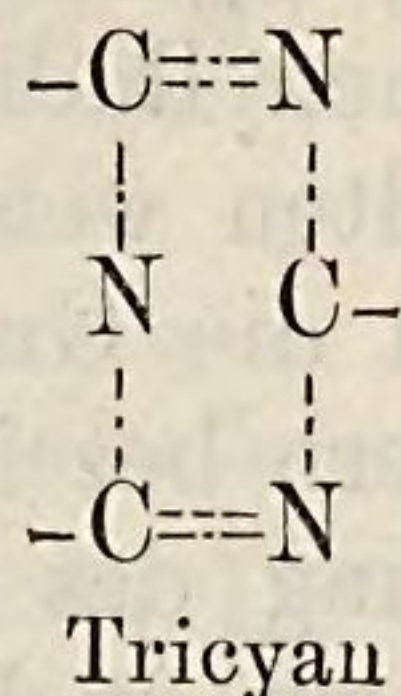
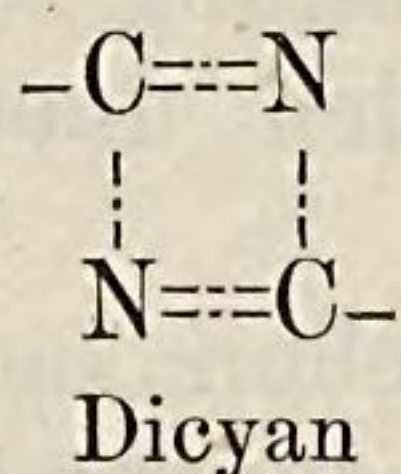
Echtes Cyan oder Carbonitril



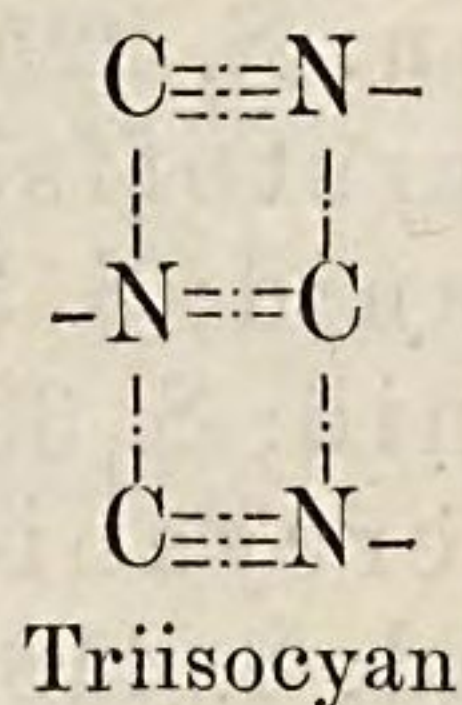
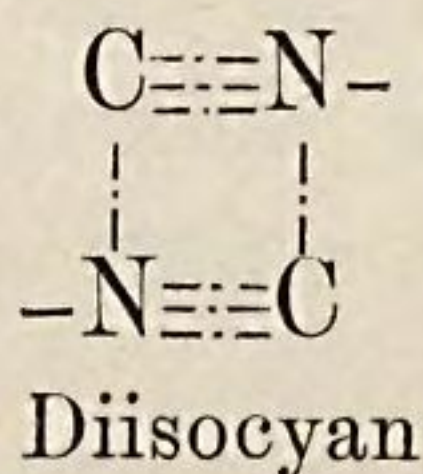
Isocyan oder Carbammonium

In der ersten Modifikation, in welcher der Kohlenstoff und Stickstoff durch je drei Affinitäten zusammengehalten sind, stehen die mit dem Cyan vereinigten Elemente oder zusammengesetzten Radikale mit dem Kohlenstoffatome in Verbindung. In der zweiten Modifikation sind die beiden Elemente vierwertig miteinander vereinigt, so daß die übrigen mit dem Stickstoffatome in Verbindung stehen müssen.

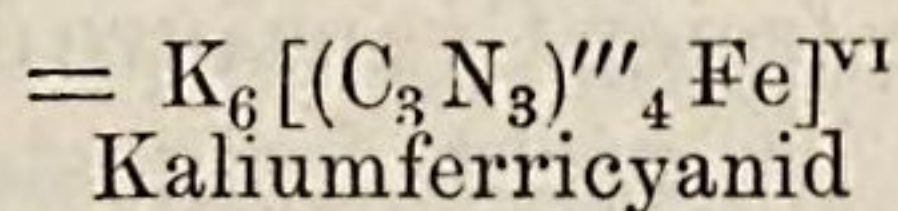
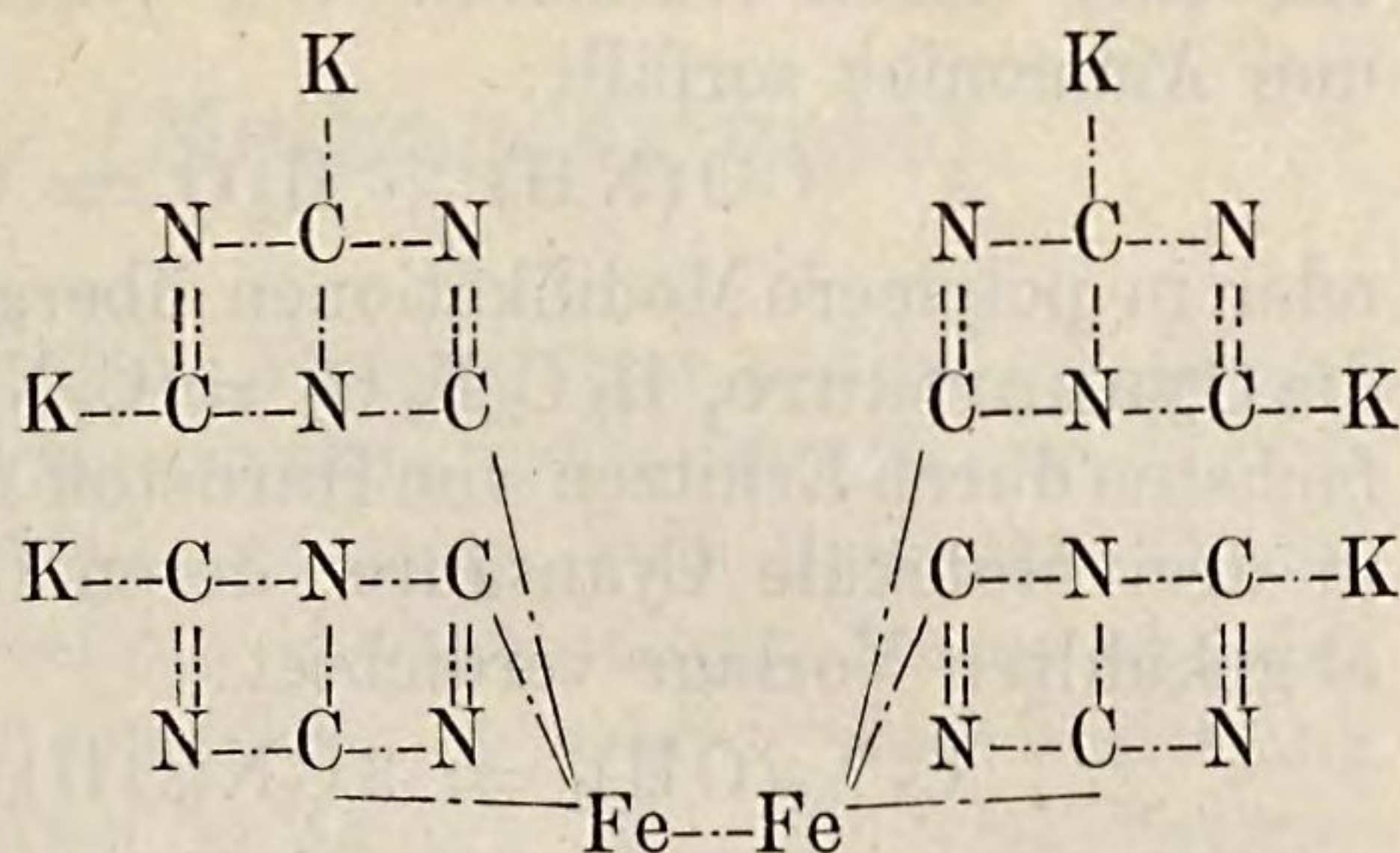
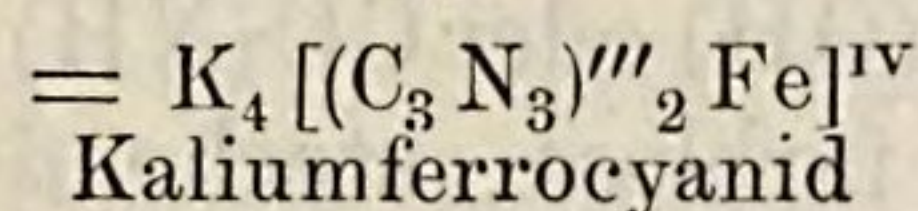
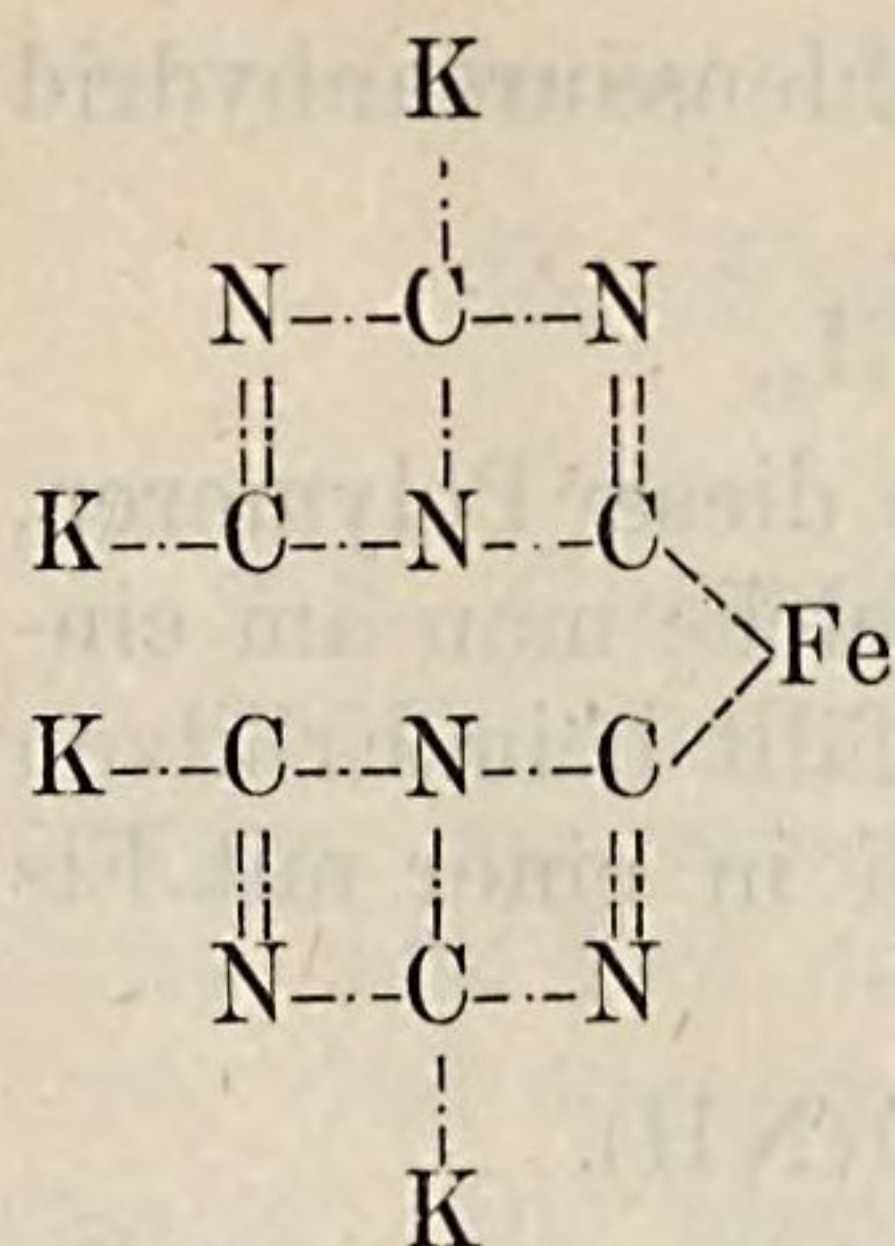
Beide Modifikationen sind in hohem Grade der Bildung polymerer Moleküle fähig. Das Zustandekommen dieser Polymerisierung läßt sich im Sinne der folgenden Formeln vorstellen, in welchen jedes Kohlenstoffatom noch wie im Carbonitril mit drei Valenzen des Stickstoffs, jedes Stickstoffatom mit drei Valenzen des Kohlenstoffs vereinigt ist und die Bindung durch den Kohlenstoff geschieht:



Ebenso leicht und in ähnlicher Weise lassen sich auch Polymere des Isocyans ableiten:



Einzelne Metallcyanide leiten sich von solchen polymerisierten Cyanradikalen ab. So nimmt man an, daß in den Ferrocyaniden und Ferricyaniden nicht mehr die einwertige Cyangruppe CN, sondern das polymerisierte Tricyanradikal C_3N_3 enthalten ist, welches mit dem Eisen zusammengesetzte Radikale bildet:



§. 6. **Nitroprussidverbindungen.** Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferro- oder Ferricyanide entsteht eine Reihe eigentümlicher Verbindungen, welche man Nitroprussidverbindungen nennt. Das **Natriumnitroprussid**, $\text{Na}_2(\text{FeC}_5\text{N}_5 \cdot \text{NO})'' \cdot 2 \text{ aq.}$, erhält man, indem man eine Lösung von 1 Tl. Kaliumferrocyanid solange mit 2 Tln. käuflicher Salpetersäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist, kocht, bis sie eine Probe Ferrosalze nicht mehr blau, sondern schieferfarben fällt, hierauf mit Natriumkarbonat neutralisiert, kocht und das Filtrat eindampft und erkalten läßt, wobei zuerst Salpeter, dann aber das Natriumnitroprussid in rubinroten rhombischen Krystallen auskrystallisiert. Da sich beim Erwärmen des Kaliumferrocyanids mit Salpetersäure Blausäure entwickelt, so ist Vorsicht notwendig.

Das Natriumnitroprussid gibt, wie alle löslichen Nitroprusside, mit löslichen Metallsulfiden eine prachtvoll purpurfarbene Flüssigkeit, welche aber bald die Farbe wieder verliert. Es dient deshalb als sehr empfindliches Reagens auf Metallsulfide.

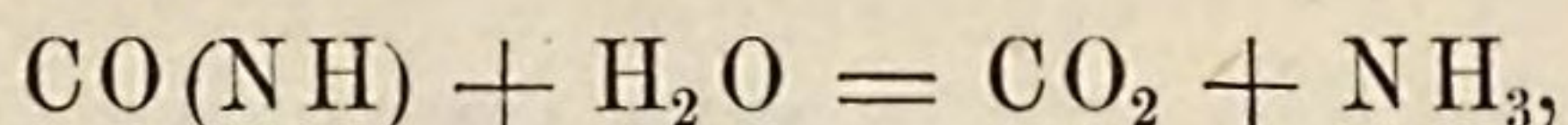
§. 7. **Cyansäure** ist in zwei isomeren Modifikationen bekannt, als Cyansäure (Cyanhydroxyl), H.CNO oder CN(OH) , in welcher der Wasserstoff an den Sauerstoff angelagert ist, und als Isocyansäure (Carbimid), H.CON oder $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ | \\ \text{H} \end{smallmatrix} \text{N}$, in welcher der Wasserstoff an den Stickstoff gebunden ist. Der Unterschied beider Säuren tritt namentlich in ihren Äthern hervor.

Wird Kaliumcyanid für sich an der Luft oder mit leicht reduzierbaren Metalloxyden geschmolzen, so nimmt es Sauerstoff auf unter Bildung von Kaliumisocyanat, gewöhnlich Kaliumcyanat genannt.

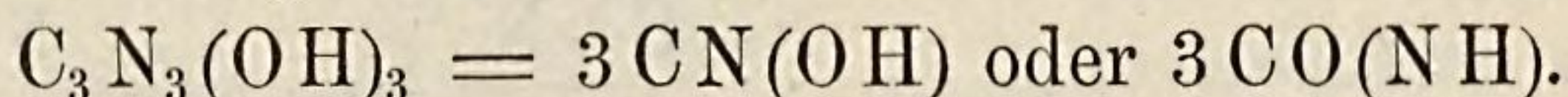
Darauf beruht die reduzierende Wirkung des Kaliumcyanids beim Schmelzen mit Metalloxyden.

Aus ihren Salzen läßt sich die Isocyansäure nicht durch stärkere Säuren abscheiden, indem sie im Augenblicke des Freiwerdens

entweder durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zerfällt:



oder in polymere Modifikationen übergeht. Eine dieser Polymeren, die **Cyanursäure**, $\text{H}_3\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3 = \text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$, welche man am einfachsten durch Erhitzen von Harnstoff erhält, zerfällt beim Erhitzen in drei Moleküle Cyansäure, deren Dampf man in einer mit Eis abgekühlten Vorlage verdichtet:



Ob der freien Cyansäure die Konstitution $\text{CN}(\text{OH})$ oder $\text{CO}(\text{NH})$ zukommt, ist nicht festgestellt. Sie ist eine farblose, stechend riechende, nur unter 0° beständige Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sie sich unter freiwilliger Erhitzung und heftigem Aufkochen in eine polymere Modifikation, das **Cyamelid**, welches eine weiße porzellanartige Masse bildet. Erhitzt man diesen Körper, so tritt wieder eine Rückbildung der Cyansäure ein, so daß man diese polymeren Verbindungen willkürlich ineinander verwandeln kann. Die Cyansäure löst sich in Wasser zu einer sauren Flüssigkeit, welche sich bald zum Teil in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zersetzt. Das Ammoniak wird aber nicht frei, sondern verbindet sich mit einem anderen Teile der noch unzersetzten Cyansäure zu Ammoniumcyanat, welches bald in Harnstoff übergeht.

Ein Anhydrid der Cyansäure ist nicht bekannt. Unter den Cyanaten ist das wichtigste das **Ammoniumisocyanat**, $(\text{NH}_4)\text{CON}$, gewöhnlich **Ammoniumcyanat** genannt. Dasselbe bildet sich, wenn die Dämpfe von Cyansäure mit trockenem Ammoniak zusammenkommen, als feste, weiße, in Wasser lösliche Masse. Beim Erhitzen oder in wässriger Lösung geht es in eine isomere Verbindung in Carbodiamid oder Harnstoff über.

Sulfocyansäure, $\text{H.CNS} = \text{CN}(\text{SH})$, ist im isolierten Zustande fast ebenso veränderlich wie die Cyansäure. Ihre Salze, die Sulfocyanate, bilden sich analog durch Schwefelung der Metallcyanide, also z. B. wenn man Kaliumcyanid mit Schwefel zusammenschmilzt, bildet sich das **Kaliumsulfocyanat**, KCNS , auch **Rhodankalium** genannt. Dasselbe krystallisiert in wasserhellen Nadeln, welche sich leicht in Wasser ($^{217}_{100}$ bei 20°) und Alkohol lösen. Es ist ein äußerst empfindliches Reagens auf Ferrisalze, welche in saurer Lösung mit demselben eine dunkelblutrote Flüssigkeit geben, indem Ferrisulfocyanat entsteht. Das **Mercurisulfocyanat**, $\text{Hg}(\text{CNS})_2$, ist ein weißes unlösliches Pulver, welches beim Erhitzen unter starkem Aufblähen verbrennt und dabei eine sehr voluminöse wurmähnliche Masse (sogenannte Pharaoschlange) hinterläßt.

2. Fettkörper (Methanderivate).

§. 8. **Charakteristik der Fettkörper.** Die zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen werden unter dem Namen Fettkörper zusammengefaßt, weil sie zum Teil Bestandteile der Fette, zum Teil daraus abgeleitete Verbindungen: Derivate der Fette sind oder wenigstens zu denselben in sehr inniger Beziehung stehen. Die meisten derselben enthalten die Kohlenstoffatome in einer Kette aneinandergereiht in der Weise miteinander verbunden, daß jedes derselben eine Verwandtschaftseinheit zur Anziehung des anderen verbraucht hat (einfache Bindung). Verbinden sich diese Kohlenstoffradikale mit dem Maximum von Wasserstoffatomen, so entstehen Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_n H_{2n+2}$ (§. 29 unorganische Chemie). Wird in diesen gesättigten Kohlenwasserstoffen ein oder mehrere Wasserstoffatome entfernt, so bleiben Kohlenwasserstoffreste von den Formeln $C_n H_{2n+1}$, $C_n H_{2n}$, $C_n H_{2n-1}$, $C_n H_{2n-2}$, $C_n H_{2n-3}$, $C_n H_{2n-4}$ etc., welche 1, 2, 3, 4, 5 und 6 freie Verwandtschaftseinheiten enthalten und in Verbindungen eine diesen freien Affinitäten entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen oder anderen Elementen und Atomgruppen substituieren können.

		einwertig	zweiwertig	dreiwertig
Aus	CH_4	wird	CH_3	
	Methan		Methyl	
„	C_2H_6	„	C_2H_5	C_2H_4
	Äthan		Äthyl	Äthylen
„	C_3H_8	„	C_3H_7	C_3H_6
	Propan		Propyl	Propylen
„	C_4H_{10}	„	C_4H_9	C_4H_8
	Butan		Butyl	Butylen
	.		.	.
	.		.	.
	.		.	.

Man hat diesen Kohlenwasserstoffradikalen nach ihren Hydroxyden, den Alkoholen, den Namen Alkoholradikale oder Alkyle gegeben.

I. Kohlenwasserstoffe, $C_n H_{2n+2}$, oder Paraffine.

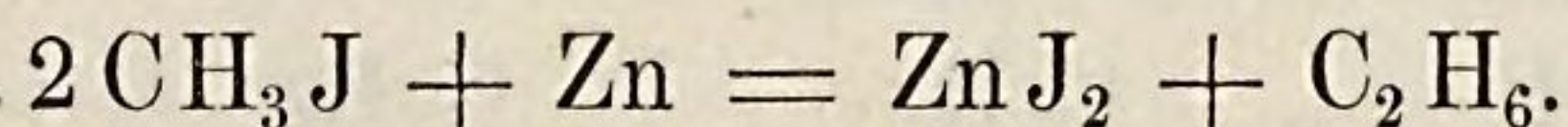
§. 9. Die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe oder Sumpfgasreihe bilden sich allgemein bei der trockenen Destillation des Holzes, der Steinkohlen etc. und bei der langsamen Zersetzung von Pflanzen und Tierstoffen, daher Petroleum der Hauptmenge nach ein Gemenge dieser Kohlenwasserstoffe ist.

Die vier ersten Glieder dieser Reihe sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die nächstfolgenden sehr flüchtige Flüssigkeiten; der Siedepunkt steigt mit Zunahme von CH_2 (s. S. 10) und die höchsten Glieder sind starr und krystallinisch. Ein Gemisch der letzteren wurde schon früher Paraffin (von parum affinis, schwache Verwandtschaft) genannt und dieser Name dann wegen der Widerstandsfähigkeit gegen energisch wirkende chemische Agentien, welche auch die flüchtigen Glieder dieser Gruppe zeigen, auf die ganze Reihe übertragen. Alle sind unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. In der Kälte werden sie nicht von Chromsäure, konzentrierter Salpetersäure, Schwefelsäure und selbst einem Gemisch der zwei letzteren angegriffen. Erhitzt man sie dagegen mit selbst verdünnter Salpetersäure, Chromsäure oder einem Gemisch von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so werden sie langsam oxydiert, wobei sie der Hauptmasse nach zu Kohlensäureanhydrid und Wasser verbrannt werden.

Um die Paraffine künstlich darzustellen, verwandelt man ihre Alkohole in die entsprechenden Jodide und behandelt diese mit Natrium, Zink oder naszierendem Wasserstoff.

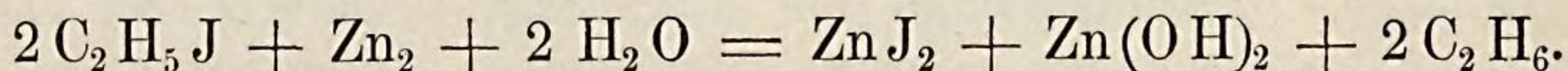
Methan (Methylwasserstoff oder Sumpfgas) ist schon in der unorganischen Chemie S. 215 besprochen worden.

Äthan (Äthylwasserstoff, Dimethyl), $\text{C}_2\text{H}_6 = \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Methyljodid mit Zink in verschlossenen Gefäßen auf 150° erhitzt:



Das Zink verbindet sich mit dem Jod zu Zinkjodid, während die zwei Kohlenstoffatome der frei gewordenen Radikale Methyl zusammentreten und dadurch Dimethyl bilden.

Aus Äthyljodid erhält man Äthylwasserstoff dadurch, daß man es mit Zink und Wasser in der angegebenen Weise erhitzt:



Man glaubte früher, daß das nach der ersten Methode erhaltene Dimethyl von dem nach der zweiten Methode erhaltenen Äthylwasserstoff verschieden sei. Wir wissen aber jetzt, daß Dimethyl mit Äthylwasserstoff identisch ist. Das Äthan ist ein farb- und geruchloses, in Wasser sehr wenig lösliches Gas, welches noch nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet worden ist. Es brennt angezündet mit bläulicher, wenig leuchtender Flamme. Mit Chlorgas gemischt bildet es im zerstreuten Tageslicht als erstes Substitutionsprodukt Äthylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, als letztes Kohlenstoffhexachlorid, C_2Cl_6 .

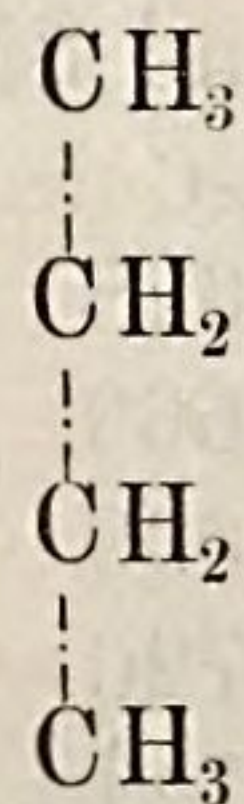
Äthan entsteht also dadurch, daß im Methan ein Atom Wasserstoff zunächst durch Jod und dann durch CH_3 ersetzt wird. Im

Äthan kann man in derselben Weise ein Wasserstoffatom der ersten oder zweiten Methylgruppe durch CH_3 ersetzen und dadurch das

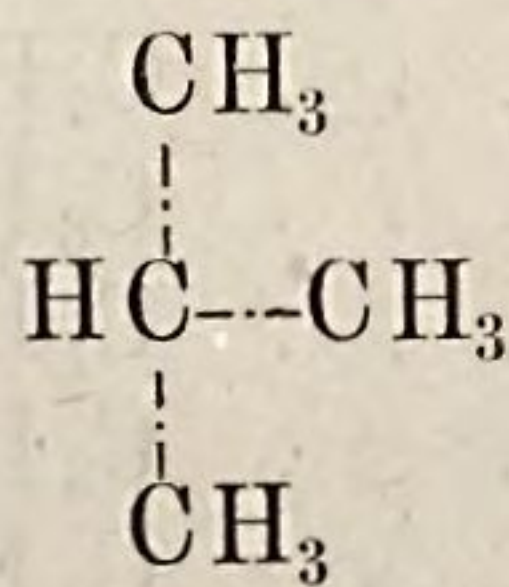
Propan (Propylwasserstoff), $\text{C}_3\text{H}_8 = \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$, darstellen. Das-

selbe ist ein farbloses Gas, das bei -17° flüssig wird und im rohen Petroleum vorkommt.

Butan (Butylwasserstoff), C_4H_{10} . Aus dem Propan leiten sich zwei isomere Kohlenwasserstoffe, C_4H_{10} , ab, je nachdem man den Wasserstoff einer CH_3 - oder der CH_2 -Gruppe durch Methyl ersetzt:



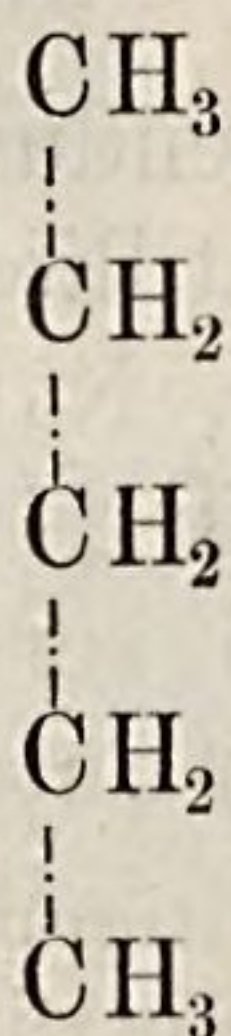
Butan



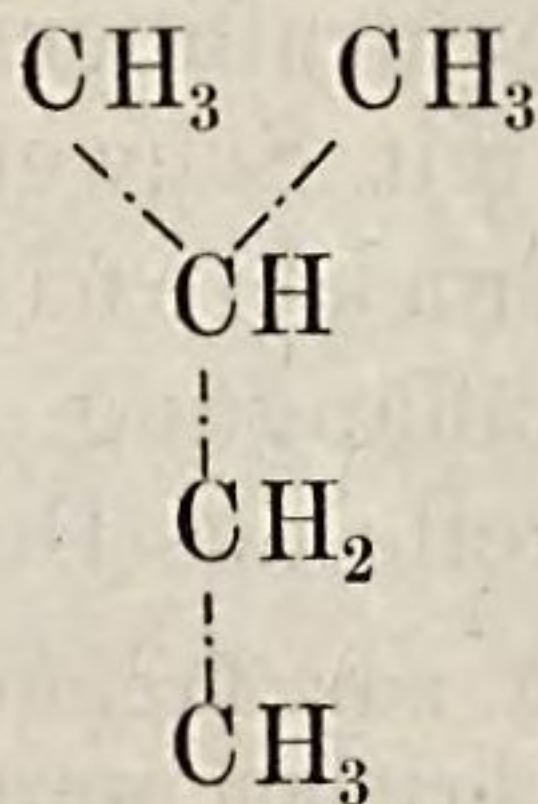
Isobutan

Das normale Butan oder Diäthyl wird aus Äthyljodid und Zink als farbloses Gas erhalten, das bei $+1^\circ$ flüssig wird. Das Isobutan wird aus dem Jodid des tertiären Butylalkohols erhalten und ist ein farbloses Gas.

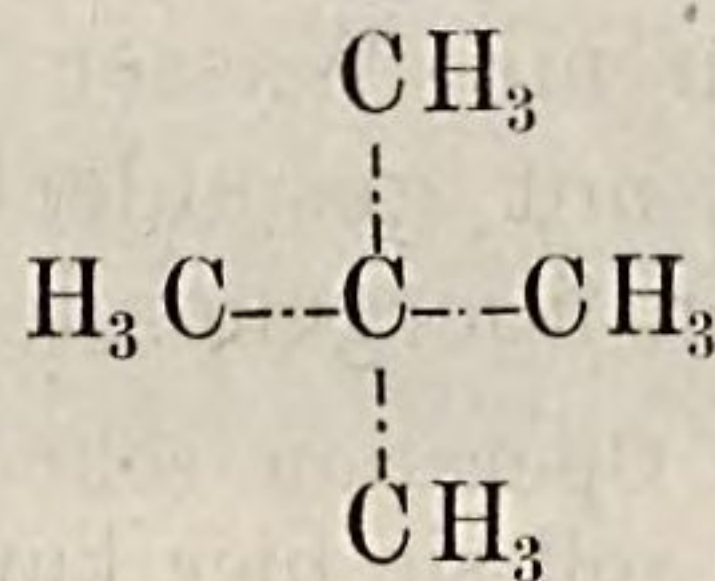
Das nächste Glied, das **Pentan** (Amylwasserstoff), C_5H_{12} , zeigt bereits drei Isomere:



Pentan



Isopentan



Tetramethylmethan

Bei den höheren Gliedern steigt die Zahl der möglichen Isomeren wie folgt:

Anzahl der Kohlenstoffatome	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
„ „ Kohlenwasserstoffe	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75

Von diesen sind aber bis jetzt nur verhältnismäßig wenige bekannt.

§. 10. **Petroleum** (Steinöl, Erdöl). Das Petroleum quillt in mehreren Gegenden, z. B. an der Nordwestküste des Kaspischen Meeres, bei Tegernsee in Bayern, in Hannover, Galizien etc. aus der Erde, und wird seit mehreren Jahren infolge angestellter Bohrun-

gen, in mehreren Distrikten Nordamerikas (Pennsylvanien, Kanada) in großartigem Maßstabe gewonnen. Das Petroleum ist das Produkt einer der trockenen Destillation analogen, allmählichen Zersetzung untergegangener pflanzlicher Organismen, wofür zunächst der Umstand spricht, daß sich da, wo es der Erde entquillt, gewöhnlich Steinkohlenlager nachweisen lassen oder bituminöse Schiefer¹⁾ vorfinden. Es besteht der Hauptsache nach aus Kohlenwasserstoffen und in manchen Sorten, wie namentlich im nordamerikanischen Petroleum, herrschen die Paraffine vor. Man hat bis jetzt folgende fünfzehn darin nachgewiesen. Dieselben sind einander sehr ähnlich und unterscheiden sich fast nur durch die immer höher werdenden Volumgewichte und Siedepunkte:

		Vol.-Gew.	Siedepunkt
Pentan . . .	$C_5 H_{12}$	0,628	38°
Hexan. . . .	$C_6 H_{14}$	0,669	70
Heptan . . .	$C_7 H_{16}$	0,699	99
Oktan	$C_8 H_{18}$	0,726	125
Nonan. . . .	$C_9 H_{20}$	0,741	148
Dekan. . . .	$C_{10} H_{22}$	0,757	161
Undekan. . .	$C_{11} H_{24}$	0,766	182
Dodekan. . .	$C_{12} H_{26}$	0,776	202
Tridekan. . .	$C_{13} H_{28}$	0,792	217
Tetradekan. .	$C_{14} H_{30}$	0,809	238
Pentdekan . .	$C_{15} H_{32}$	0,825	258
Hekdekan . .	$C_{16} H_{34}$	—	278

Das rohe Petroleum wird behufs seiner Verwendung als Beleuchtungsmaterial in den Petroleumraffinerieen destilliert und das Destillat nach der Behandlung mit Schwefelsäure, Natriumlauge und Waschen mit Wasser der fraktionierten Destillation (Destillation mit gesonderter Auffangung der bei verschiedenen Temperaturen übergehenden Anteile des Destillats) unterworfen.

Da diese Operation sehr häufig zur Trennung flüchtiger Körper benutzt wird, so soll sie hier kurz beschrieben werden. Unterwirft man ein Gemisch zweier Körper, deren Siedepunkte nicht zu nahe bei einander liegen, der Destillation, so bilden sich gewöhnlich anfangs vorwiegend Dämpfe des leichter flüchtigen Körpers, denen sich unter fortwährender Steigerung des Siedepunktes nach und nach immer mehr Dämpfe der schwerer flüchtigen Substanz beimischen, welche gegen das Ende hin vorwalten.

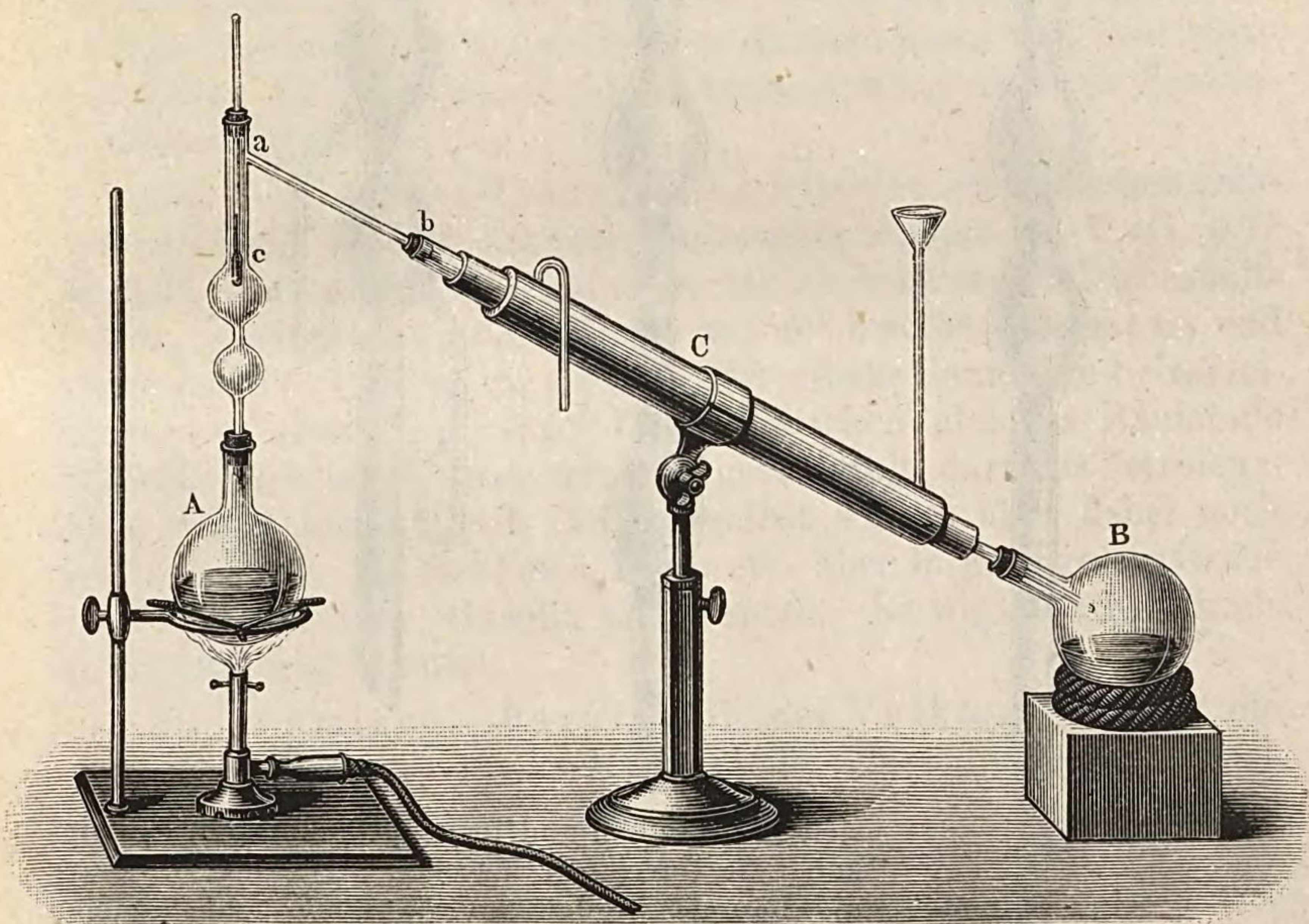
Nur wenn die Siedepunkte von zwei Flüssigkeiten sehr weit voneinander abliegen, kann man durch eine einmalige Destillation eine ziemlich vollständige Trennung erreichen. Es geht dann zuerst bei beinahe konstanter Siedetemperatur der flüchtigste Körper über und dann steigt die Temperatur rasch auf den Siedepunkt des hochsiedenden Körpers, der dann

¹⁾ Bituminös nennt man solche Minerale, welche von kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Substanzen durchdrungen sind.

rein überdestilliert. In den meisten Fällen gelingt es nicht, durch eine einzige Destillation eine nur annähernde Trennung zu erreichen. Fängt man die Anteile des Destillats, welche innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen, z. B. zwischen je 5° oder 10° übergehen, gesondert auf, so enthält die erste Fraktion vorzugsweise die flüchtigeren und die letzte den weniger flüchtigen Körper; aber der größte Teil destilliert zwischen beiden Fraktionen und die Zusammensetzung dieser Portionen nähert sich mehr der ursprünglichen Mischung.

Noch viel unvollständiger ist die durch die einmalige Destillation bewirkte Trennung, wenn das Gemisch aus einer größeren Anzahl verschiedener Substanzen besteht, wie dies bei dem Petroleum faktisch der Fall ist. Um aus solchen Gemengen möglichst reine Körper abzuscheiden, müssen die bei der ersten Destillation erhaltenen Fraktionen wiederholt

Fig. 12.



fraktioniert werden, wobei man immer die Anteile, die zwischen denselben Temperaturgrenzen überdestillieren, gesondert auffängt und damit solange fortfährt, bis man Körper von nahezu konstanten Siedepunkten erhalten hat. Eine vollständige Trennung und Reindarstellung kann auf diese Weise nicht erreicht werden. Die möglichst konstant siedenden Anteile sind nur selten reine Verbindungen; um solche daraus zu erhalten, muß man sie noch anderweitigen Behandlungen, die je nach der Natur der Körper verschieden sind, unterwerfen.

Um im kleinen solche fraktionierte Destillationen auszuführen, bedient man sich des Apparates Fig. 12. Die Kochflasche A enthält das siedende Gemisch; die Dämpfe treten in die Kugelhöhle c, in welcher ein Thermometer angebracht ist, und der am wenigsten flüchtige Teil wird da zum Teil verdichtet, da der Dampf mit einer grossen, durch Luft abgekühlten Oberfläche in Berührung kommt. Der nicht verdichtete Dampf tritt dann in den Liebig'schen Kühler C, durch den kaltes Wasser fließt, und die

sich hier verdichtende Flüssigkeit wird dann in verschiedenen Portionen in *B* aufgefangen.

Bringt man in die weite Röhre, in der die Dämpfe aufsteigen, fünf bis acht Näpfchen von Platindrahtnetz (Fig. 13 und 14), so verdichtet

Fig. 13.

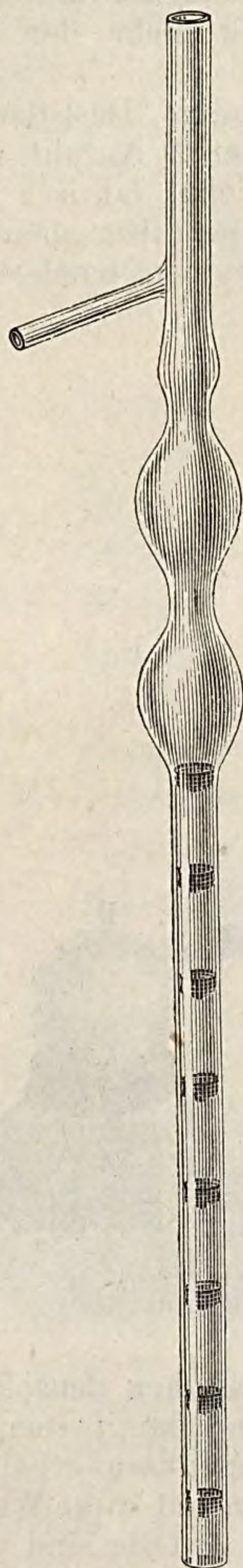


Fig. 14.

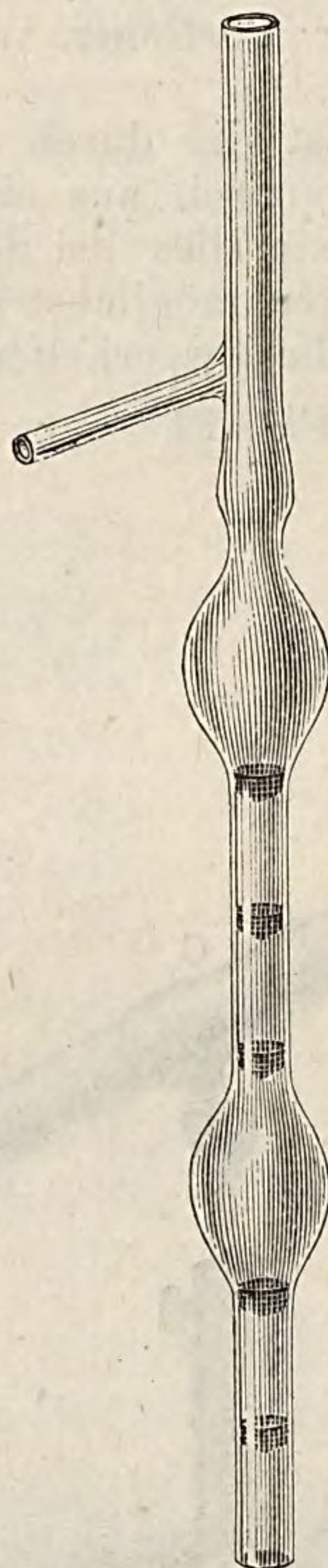
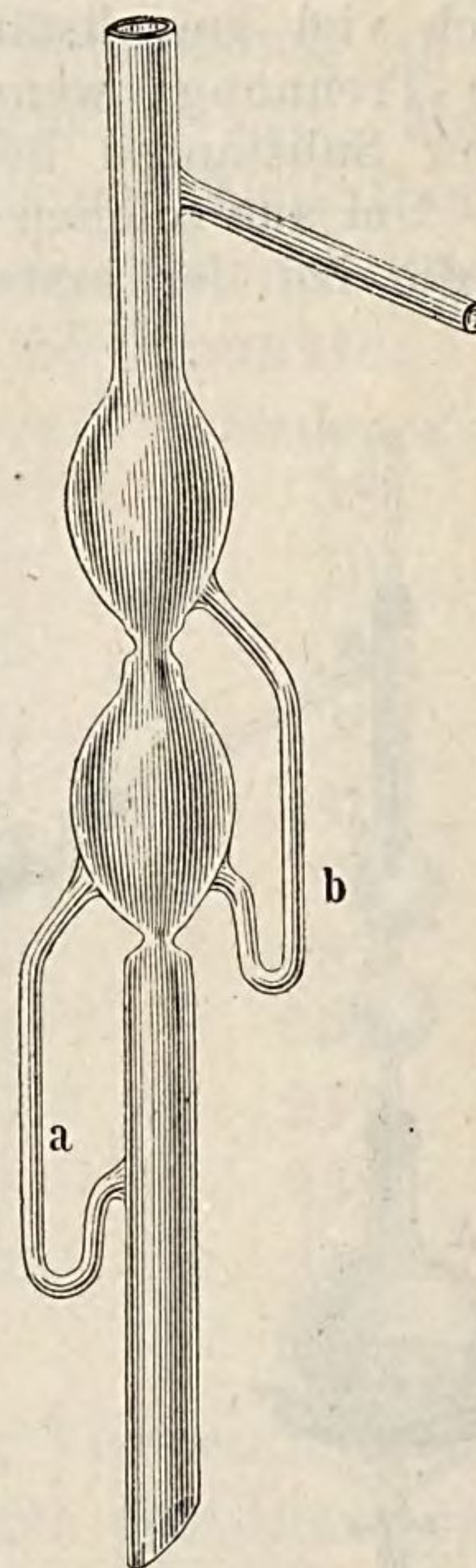


Fig. 15.



sich in denselben und in den Kugeln mehr Flüssigkeit, als durch die Maschen zurückfließen kann; die Dämpfe werden so gewaschen und kommen mit Flüssigkeitsschichten in Berührung, deren Temperatur stets niedriger wird, weshalb nur die allerflüchtigsten Anteile in den Kühler gelangen. Benutzt man diesen Apparat, so füllen sich Röhre und Kugeln allmählich mit Flüssigkeit, und aller Dampf verdichtet sich da, weshalb man von Zeit zu Zeit die Flamme entfernen muß, damit die Flüssigkeit wieder zurückfließt. Da hierdurch der Gang der Destillation verlangsamt wird, so wendet man zweckmässig eine Steigröhre an, welche in Fig. 15 dargestellt ist und in welcher man ebenfalls Näpfchen oder Spiralen von Platinnetz anbringen kann.

Die Destillationsprodukte des Petroleums kommen unter verschiedenen Namen in den Handel und finden die mannigfaltigste Verwendung.

Der Petroleumäther (Erdöläther), eine sehr bewegliche, wasserhelle, ätherisch riechende Flüssigkeit, enthält die bei 40° bis 70° siedenden Bestandteile des Petroleums, hat ein V.-G. von 0,65 bis 0,66, entzündet sich bei Annäherung einer Flamme sofort und meist mit Explosion, und dient zum Auflösen von Harzen, Kautschuk und Ölen.

Gasolin ist der bei 70° bis 90° siedende Anteil von dem V.-G. 0,66 bis 0,69 und dient zur Extraktion der Öle aus den Samen, zur Wollentfettung und zum Betriebe von Luftgasmaschinen; Naphta, Benzin oder Ligroin, die bei 80° bis zu etwa 150° siedenden Anteile vom V.-G. 0,69 bis 0,75, dienen zum Ausbringen von Fettflecken, als Leuchtmaterial in besonders konstruierten Lampen (Ligroinlampen), sowie zum Karbonisieren von Leuchtgas, als Ersatz für Terpentinöl zu Farbenanstrichen und als Farbenverdünnungsmittel.

Das raffinierte Petroleum ist farblos oder schwach gelblich gefärbt, bläulich schwach fluoreszierend, hat ein V.-G. 0,79 bis 0,81, entzündet sich bei Annäherung einer Flamme nicht unmittelbar, sondern erst, nachdem es auf 40° bis 45° erwärmt ist und fängt erst bei 170° an zu sieden. Mit einem Raumteile Schwefelsäure von dem V.-G. 1,53 (durch Mischen gleicher Raumteile Schwefelsäure und Wasser erhalten) geschüttelt, darf das Petroleum diese Säure nur hellgelb färben, selbst soll es aber dabei noch heller werden. Es löst Fette, Harze etc., aber in geringerem Grade als Petroleumäther, Gasolin und Naphta. Es wird vorzüglich als Leuchtmaterial benutzt.

Das Schmieröl, Paraffinöl oder Vulkanöl enthält die schwerst flüchtigen flüssigen Bestandteile. Es ist dickflüssig, braun, im reinen Zustande fast farblos, hat ein V.-G. von 0,84 bis 0,94 und wird teils als Schmiermittel, teils zur Leuchtgasbereitung verwendet.

§. 11. **Teeröle.** Wir haben bereits in der unorg. Chem. S. 211 u. 233 das Wesen der trockenen Destillation beleuchtet und gesehen, daß Steinkohlen, Holz, Torf u. s. w. bei Erhitzung unter Luftabschluß sich zerlegen in Gase und Dämpfe, unter Zurücklassung von Kohle, ebenso daß die Dämpfe nach der Verdichtung stets als zweierlei Flüssigkeiten, als eine wässerige und als Teer, erscheinen. Der Teer ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen, deren Natur teils von derjenigen der Rohstoffe, teils von der bei der Verkohlung angewandten Temperatur abhängt. Im allgemeinen besteht er aus drei Gruppen von Körpern, aus der indifferenten Kohlenwasserstoffe, aus der organischen Basen und den Säuren. Die Kohlenwasserstoffe scheiden sich wieder nach verschiedenen homologen Reihen, deren Glieder durch die allgemeinen Formeln $C_n H_{2n+2}$, $C_n H_{2n}$ und

C_nH_{2n-6} ausgedrückt werden können. Wird der Teer der Destillation unterworfen, so gehen zunächst beim Erhitzen bis auf 200° die sogenannten leichten Teeröle, bei einer Temperatur über 200° die schweren Teeröle über. Die erhaltenen rohen Teeröle werden, ähnlich wie das Steinöl, nacheinander mit Natriumlauge und mit Schwefelsäure behandelt und hierauf einer fraktionierten Destillation unterworfen. Dieselbe liefert verschiedene Produkte, die den aus dem Steinöl gewonnenen nahe verwandt sind und unter den Benennungen Benzin, Photogen, Solaröl, Paraffinöl im Handel vorkommen.

Das Benzin enthält die flüchtigsten Produkte der Destillation der leichten Teeröle und hat die oben angegebenen Eigenschaften. Das aus dem Steinkohlenteer gewonnene Benzin (rohes Benzol) dient wegen seines bedeutenden Gehaltes an Benzol als Rohstoff zur Darstellung des künstlichen Bittermandelöles und der Anilinfarben.

Das Photogen ist eine farblose, sehr dünne Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruche und einem V.-G. von 0,795 bis 0,805. Es dient wie das raffinierte Petroleum als Leuchtmaterial.

Das Solaröl ist eine farblose oder schwach gelblich gefärbte, wenig riechende Flüssigkeit von der Konsistenz des Rüböles. Es hat ein V.-G. von 0,830 bis 0,835, beginnt erst bei 220° zu sieden und wird zur Beleuchtung in eigenen Lampen (Solaröllampen) verbrannt.

§. 12. **Paraffin.** Das Paraffin ist ein Gemenge der bei gewöhnlicher Temperatur festen Paraffine und scheidet sich beim Erkalten aus der bei der Rektifikation des Steinöls und der schweren Teeröle zuletzt übergehenden ölartigen Flüssigkeit ab. Durch starkes Pressen und durch nachherige Behandlung mit Schwefelsäure, um gewisse Verunreinigungen zu zerstören, Auswaschen mit heissem Wasser und Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff oder Naphta (Benzin) wird es gereinigt. Auch aus dem in Galizien natürlich vorkommenden Ozokerit oder Erdwachs werden große Mengen Paraffin gewonnen.

Das Paraffin ist eine geruch- und geschmacklose, weisse, alabasterartig durchscheinende, krystallinische Substanz vom V.-G. 0,87 bis 0,94. Beim Erwärmen wird es weich und knetbar, schmilzt je nach seiner Abstammung zwischen 45° und 65° und verflüchtigt sich bei etwa 400° , aber nicht ganz ohne Zersetzung. Es löst sich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, in fast allen flüchtigen und fetten Ölen und mischt sich in allen Verhältnissen mit Stearinsäure, Wachs, Fetten und Harzen. Von den Säuren wird es nur von Salpetersäure leichter angegriffen und zwar unter Bildung von Bernstein-, Valerian- und Buttersäure.

Das Paraffin wird hauptsächlich zur Anfertigung von Kerzen (Paraffinkerzen) verwendet, zu welchem Behufe es mit 3 bis 15 Proz. Stearinsäure zusammengeschmolzen und in Formen gegossen wird. Es dient ferner als Schmiermittel, zum Konservieren von Fleisch und Holz, zum Wasserdichtmachen der Zeuge, zum Tränken von Gipsgegenständen, statt des Schwefels zur Anfertigung feinerer Zündhölzchen, als Ersatz des Wachses bei Bereitung von Pomaden, des Wachspapiers u. s. w.

Das unter dem Namen Vaseline (Mineralfett) in den Handel kommende Paraffin ist eine weisse, gelbliche, salbenartige Masse, die bei 50° schmilzt, ganz frei von Säure ist, nie eintrocknet, sich nicht oxydiert und nicht ranzig wird. Es dient zur Bereitung von Salben und Pomaden, zum Einölen von Maschinen und als Schutzmittel gegen Rost.

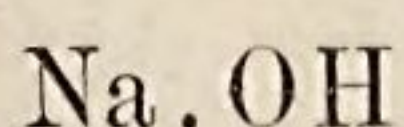
II. Verbindungen der einwertigen Radikale.

Wir beginnen die Beschreibung dieser Verbindungen mit einer Besprechung der Gruppen der analog zusammengesetzten Verbindungen und der Beziehungen derselben zu einander im allgemeinen, wobei wir als Repräsentanten die Verbindungen des Radikals Äthyl, C_2H_5 , wählen, da diese am genauesten bekannt sind und uns gleichsam als Muster für die anderen gelten können.

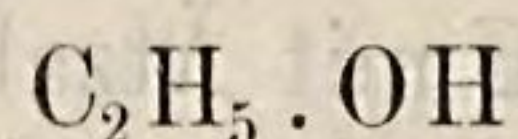
1. Übersicht über die wichtigsten Gruppen der Verbindungen der einwertigen Alkoholradikale; Verbindungen mit zwei Atomen Kohlenstoff (Äthylverbindungen).

§. 13. Alkohole, Äther und Äthylate.

Tritt ein Alkoholradikal mit der Gruppe OH, dem Hydroxyl, in Verbindung, so entstehen Hydroxyde, welche hinsichtlich ihres chemischen Charakters mit den Hydroxyden der Metalle vergleichbar sind und als Alkohole bezeichnet werden:



Natriumhydroxyd



Äthylhydroxyd oder Äthylalkohol

Von den wichtigeren monohydrischen Alkoholen und den ihnen entsprechenden Säuren sind die Formeln, Siedepunkte und Schmelzpunkte in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

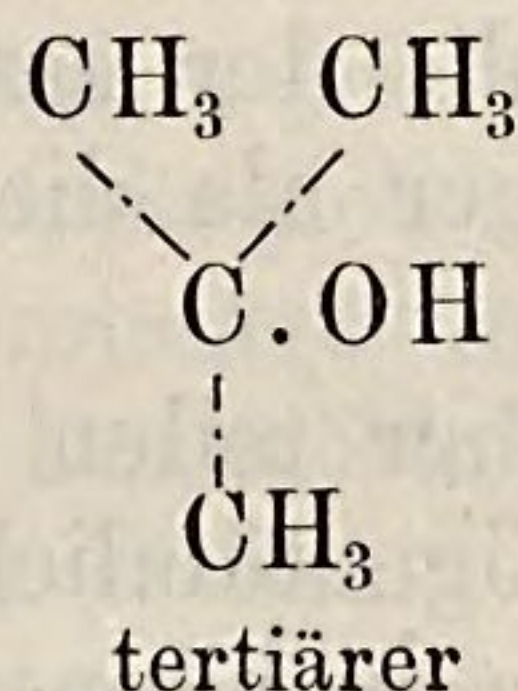
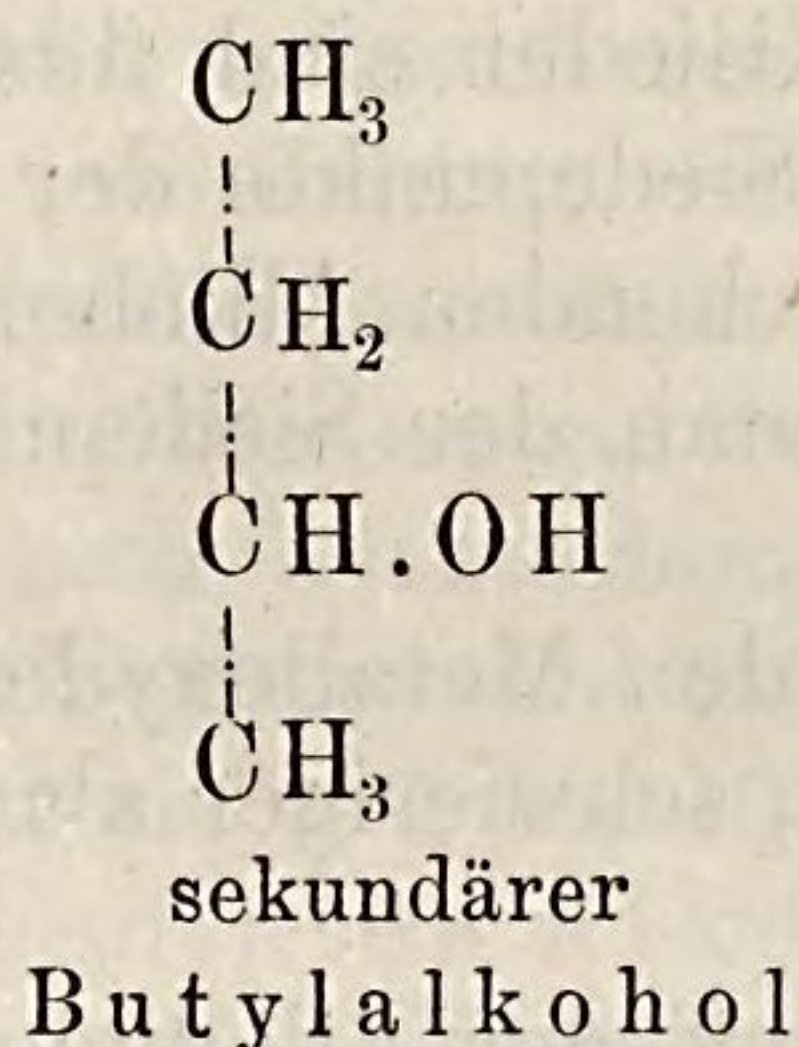
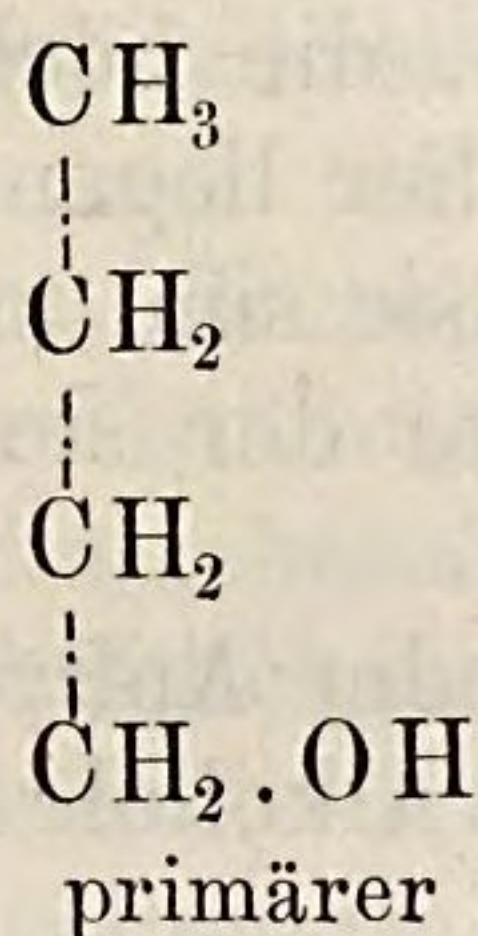
Alkohole	Formel	Siedepunkt	Säuren	Formel	Siedepunkt	Schmelzpunkt
Methylalkohol . .	CH_4O	65 ⁰	Ameisensäure . .	CH_2O_2	100 ⁰	8 ⁰
Äthylalkohol . .	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	78	Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	119	17
Propylalkohol . .	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	97	Propionsäure . .	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	141	—
Butylalkohol . .	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	117	Buttersäure . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	162	—
Pentylalkohol . .	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	137	Valeriansäure . .	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	185	—
Hexylalkohol . .	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$	157	Capronsäure . . .	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	205	—
Heptylalkohol . .	$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$	176	Önantylsäure . . .	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	224	10,5
Oktylalkohol . .	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$	197	Caprylsäure . . .	$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$	236	16,5
Nonylalkohol . .	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$	—	Pelargonsäure . .	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	254	12,5
Decatylalkohol . .	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$	212	Caprinsäure . . .	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	269	30
—	—	—	Undecylsäure . .	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$	—	28,5
—	—	—	Laurinsäure . . .	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	—	43,5
—	—	—	Tridecylsäure . .	$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$	—	40,5
—	—	—	Myristinsäure . .	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$	—	54
—	—	—	Pendecylsäure . .	$\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$	—	51
Cetylalkohol . .	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$	Schm.- punkt 50 ⁰	Palmitinsäure . .	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$	—	62
—	—	—	Margarinsäure . .	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$	—	60
—	—	—	Stearinsäure . . .	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$	—	69
Cerylalkohol . .	$\text{C}_{27}\text{H}_{56}\text{O}$	79	Cerotinsäure . . .	$\text{C}_{27}\text{H}_{54}\text{O}_2$	—	87,5
Myricylalkohol . .	$\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}$	85	Melissinsäure . .	$\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$	—	88

Die Alkohole bilden sich bei verschiedenen chemischen Prozessen. Die neun ersten Glieder der Reihe lassen sich auf synthetischem Wege aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erhalten. Der Äthylalkohol und die folgenden Alkohole bis zum Heptylalkohol entstehen außerdem bei der geistigen Gärung des Zuckers und werden aus den gegohrenen Flüssigkeiten durch mehrfach fraktionierte Destillation erhalten. Nur die drei letzten Glieder der Reihe finden sich in der Natur in verschiedenen Fetten und Wachsorten fertig gebildet vor und können aus diesen durch Behandlung mit Ätzalkalien abgeschieden werden.

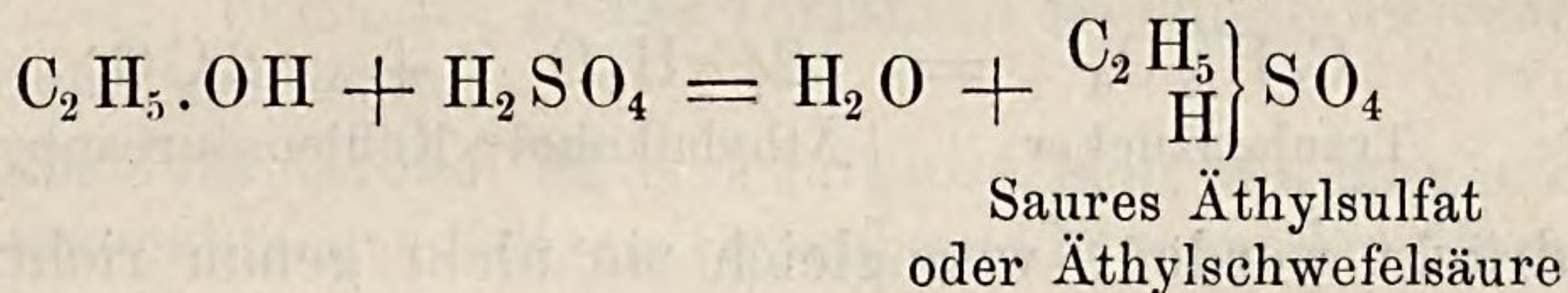
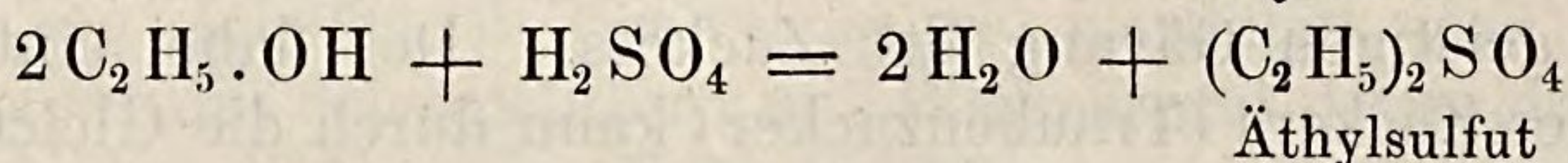
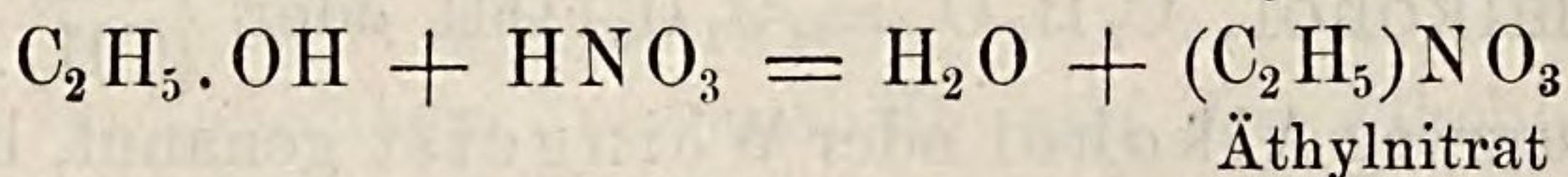
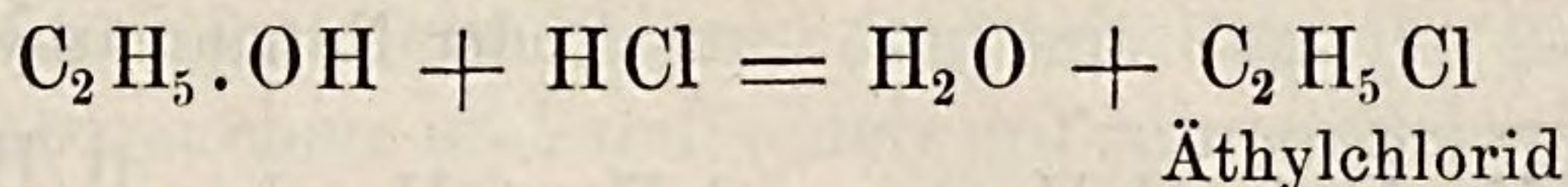
Die Alkohole sind sämtlich farblos, die mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt dünnflüssige, die vom Hexylalkohol bis zum Dekatylalkohol dickflüssige, Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkohol feste, aber schmelzbare Körper. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Alkohole steigen ihre Siedepunkte (um etwa 19⁰ für die Diffe-

renz von CH_2) und Schmelzpunkte, während in eben dem Maße sich ihre Löslichkeit in Wasser und Äther vermindert. Alle bis auf die letzten beiden sind vollkommen flüchtig und unzersetzt destillierbar.

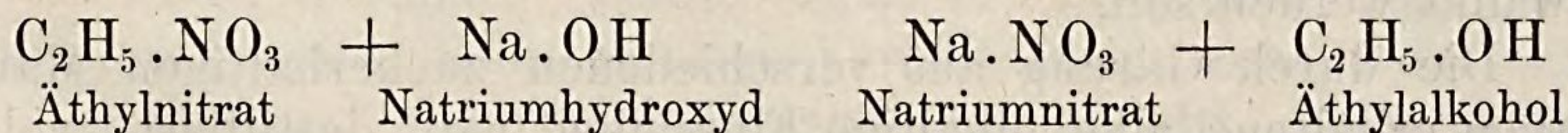
Wir unterscheiden primäre, sekundäre (S. 42) und tertiäre (S. 45) Alkohole. In den primären Alkoholen ist das mit der Hydroxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom nur mit einem anderen Kohlenstoffatom und zwei Atomen Wasserstoff, in den sekundären mit zwei Atomen Kohlenstoff und einem Atom Wasserstoff, und in den tertiären mit drei anderen Kohlenstoffatomen verbunden:



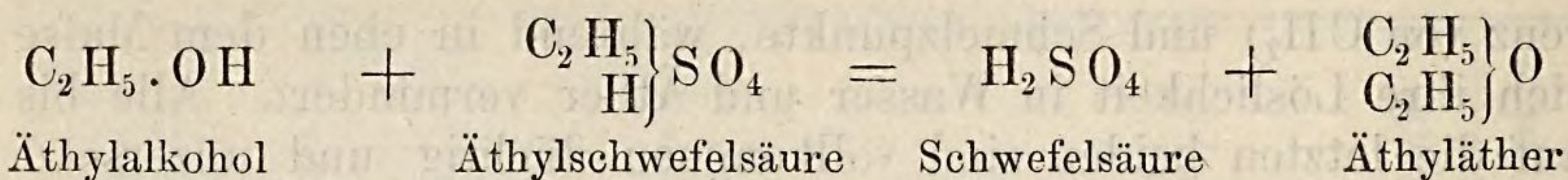
Wie bei den Hydroxyden der Metalle, läßt sich auch bei den Alkoholen das Hydroxyl durch ein einfaches oder zusammengesetztes elektronegatives Radikal (Säureradikal) ersetzen, wobei den metallischen Salzen ähnlich konstituierte Verbindungen, die sogenannten zusammengesetzten Äther, gebildet werden:



Behandelt man die zusammengesetzten Äther mit Basen, so entsteht ein Metallsalz und der Alkohol wird zurückgebildet. Man nennt diese doppelte Zersetzung Verseifung:



Die Oxyde der Alkoholradikale, welche sich zu den Alkoholen wie die Metalloxyde zu den Metallhydroxyden verhalten, werden Äther genannt. So erhält man Äthyläther, wenn man Äthylschwefelsäure mit Äthylalkohol auf etwa 140° erhitzt:

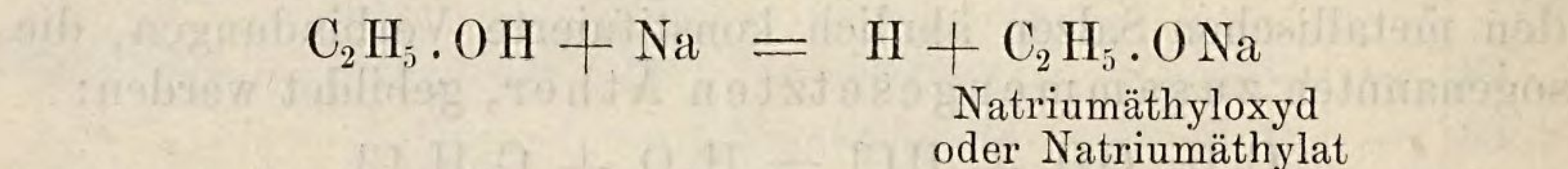


Die Äther lassen sich in zwei Gruppen einteilen, deren erste — die der sogenannten einfachen Äther — zwei gleichartige Alkoholradikale enthält, z. B. Äthyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, während in der zweiten — die der sogenannten gemischten Äther — zwei verschiedene Alkoholradikale durch Sauerstoff miteinander verbunden sind, z. B. Methyläthyläther, $\text{CH}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}$.

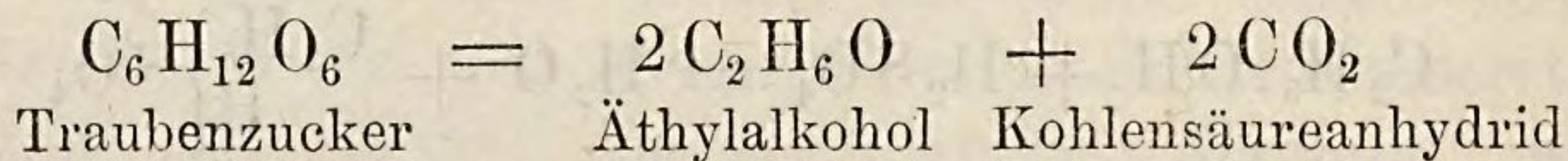
Die Äther sind neutrale flüchtige, in Wasser nahezu unlösliche Körper. Die niedrigeren Glieder sind flüssig, die höchsten, von Cetyläther an, fest. Die Siedepunkte der Äther liegen stets niedriger als die der entsprechenden Alkohole; sie sind meist gegen 120° niedriger als die Summe der Siedepunkte der sie bildenden Alkohole.

Die Äther teilen mit den Metalloxyden oder Anhydriden der Basen die Eigentümlichkeit, schwieriger als die Alkohole mit Säuren Salze bilden zu können.

Der Hydroxylwasserstoff der Alkohole läßt sich auch durch Metalle ersetzen, wobei gemischte Oxyde entstehen, welche man dadurch bezeichnet, daß man an den Namen des Radikals die Silbe „at“ hängt:



Äthylalkohol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ oder $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \cdot \text{OH}$, gewöhnlich kurzweg Alkohol oder Weingeist genannt, bildet sich bei der geistigen Gärung des Zuckers. Der dabei eintretende Zerfall des Zuckers (Traubenzucker) kann durch die Gleichung:



ausgedrückt werden, wenngleich sie nicht genau richtig ist, da neben den Hauptgärungsprodukten, dem Alkohol und dem Kohlensäureanhydrid, auch noch einige andere Körper in kleiner Menge gebildet werden, worüber das Nähere bei Beschreibung der Gärung erwähnt werden soll.

Die durch Gärung aus verschiedenen zuckerhaltigen Materialien erhaltene alkoholhaltige Flüssigkeit wird destilliert, wobei man den Alkohol mit viel Wasser gemischt erhält (Branntwein). Der Siedepunkt des ersteren liegt bei 78°C ., also namhaft tiefer als jener des Wassers. Unterwirft man demnach das Destillat neuerdings der Destillation bei gelinder Wärme, so verflüchtigt

sich anfangs ein Gemenge, welches reicher an Alkohol ist als das erste Destillat, und es bleibt ein gewisser Anteil des Wassers zurück. Man kann nun den gewonnenen stärkeren, konzentrierteren Alkohol wieder derselben Operation bei noch niedrigerer Temperatur unterziehen (rektifizieren) und so einen Alkohol von namhaft vermindertem Wassergehalt gewinnen. In den Spiritusfabriken sind die Destillierapparate so konstruiert, daß die unmittelbar aufeinander folgenden Destillationen durch den Dampf der vorhergehenden in einem und demselben Apparate erfolgen, und daß man die Alkoholdämpfe in gewissen Teilen des Apparates unvollständig abkühlt, wodurch sich eine alkoholärmere Flüssigkeit verdichtet, während eine alkoholreichere dampfförmig bleibt, die dann für sich allein verdichtet, ein alkoholreicheres Destillat gibt u. s. f. Durch Destillation allein gelingt es jedoch nicht, den Alkohol vollständig vom Wasser zu trennen, da sich den Dämpfen des Alkohols immer auch Wasserdampf beimengt und beide sich gemeinschaftlich in der Vorlage verdichten. Der stärkst rektifizierte Alkohol enthält immer noch 5 bis 10 Proz. Wasser. Um wasserfreien, sogenannten absoluten Alkohol zu erhalten, muß man Mittel anwenden, welche das Wasser chemisch binden und so hindern, sich gleichzeitig mit dem Alkohol zu verflüchtigen. Am geeignetsten hierzu sind gebrannter Kalk oder kalcinierte Pottasche, mit welchem man den konzentrierten Alkohol in einem Destillationsgefäße einige Tage stehen läßt, worauf das Ganze bei gelinder Wärme destilliert wird. Wasserfreier Alkohol darf weißes, wasserfreies Kupfersulfat nicht bläuen, darf mit Benzol geschüttelt keine Trübung verursachen und muß sich mit reinem Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältnis mischen lassen.

Auf synthetischem Wege erhält man den Alkohol durch Einleiten von Äthylen in Schwefelsäure; verdünnt man nach der Absorption die Schwefelsäure mit Wasser und destilliert, so geht Alkohol über. Versuche, dieses Verfahren technisch zu verwenden, sind erfolglos geblieben.

Der absolute Alkohol ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von angenehmem geistigem Geruch und brennendem Geschmack. Er hat das V.-G. 0,794 (0,809 bei 0°), siedet bei 78° und wird durch die stärkste Kälte nicht fest, sondern nur dickflüssig. Der Alkohol ist leicht entzündlich und brennt mit blafsblauer, wenig leuchtender Flamme. Wasser zieht er mit großer Begierde an und mischt sich damit in allen Verhältnissen, wobei sich Wärme entwickelt und eine Volumverminderung eintritt. (Ein Gemisch von 52,3 Vol. Alkohol mit 47,7 Vol. Wasser gibt nicht 100, sondern nur 96,3 Vol. Flüssigkeit.)

Der Alkohol ist ähnlich dem Wasser ein sehr allgemeines Lösungsmittel sowohl für Gase und Flüssigkeiten, als auch für

festen Körper. An und für sich nicht eigentlich giftig, bewirkt starker Alkohol, getrunken, den Tod dadurch, daß er infolge seiner beträchtlichen Verwandtschaft zum Wasser, die Schleimhäute des Schlundes und der Speiseröhre austrocknet und sie dadurch unfähig macht zu funktionieren. Mit Wasser verdünnt bewirkt er, in größerer Menge genossen, vorübergehende Vergiftungserscheinungen (Rausch), mäßig genossen veranlaßt er eine erhöhte Thätigkeit der Respirationsorgane und damit eine gewisse Aufregung; er ist der wirksamste Bestandteil der geistigen Getränke (Bier, Wein, Likör).

Einigen Salzen gegenüber verhält sich der Alkohol wie Wasser, er verbindet sich mit denselben und vertritt das Krystallwasser; so erhält man aus einer Auflösung von Calciumchlorid in erwärmtem Alkohol Krystalle, welche die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ besitzen. Leitet man Alkoholdampf durch eine rotglühende Röhre, so tritt Zersetzung ein und es entstehen verschiedene Produkte, wie Wasserstoff, Sumpfgas, Äthylen, Benzol, Naphtalin u. s. w. Durch Oxydation wird der Alkohol zuerst in Acetaldehyd und dann in Essigsäure verwandelt.

Die Anwendung des absoluten Alkohols ist sehr beschränkt, dagegen finden die verschiedenen Mischungen des Alkohols mit Wasser eine sehr ausgedehnte Anwendung. Sie dienen zur Bereitung von Tinkturen, d. h. Auszügen wirksamer Arzneistoffe aus Pflanzen, als Auflösungsmittel für Harze, ätherische Öle, Farbstoffe u. s. w., zur Konservation anatomischer Präparate, als Brennmaterial in den Weingeistlampen etc.

Alkoholometrie. Man begreift unter diesem Namen die verschiedenen Methoden, welche man zur Ermittlung des Gehaltes alkoholartiger Flüssigkeiten an absolutem Alkohol anwendet. Es geschieht dies am einfachsten durch die Bestimmung des Volumgewichts des verdünnten Alkohols. Je mehr Wasser die Mischungen von Alkohol und Wasser enthalten, desto größer ist das Volumgewicht derselben; doch kann man aus dem Volumgewicht nicht direkt auf den Gehalt an Alkohol schließen, da beim Verdünnen des absoluten Alkohols mit Wasser Volumverminderung oder Kontraktion stattfindet und diese Kontraktion nicht proportional der Verdünnung erfolgt. Man hat daher durch Versuche ermittelt, welchem Prozentgehalt an Alkohol gewisse Volumgewichte entsprechen und diese in Tabellen zusammengestellt. Solche Tabellen finden sich in den meisten Handbüchern der technischen Chemie. Um sie entbehrlich zu machen, wurden besondere Aräometer (Alkoholometer) konstruiert, deren Skala direkt den Prozentgehalt anzeigt. Der Alkoholometer von Tralles gibt den Alkoholgehalt in Volum-, der von Richter den Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten an; gewöhnlich besitzen die Alkoholometer eine doppelte Skala, die eine nach Tralles, die Volumprocente, die andere nach Richter, die Gewichtsprocente angehend. Da der Alkohol sich durch Wärme beträchtlich ausdehnt, so muß eine solche Bestimmung bei der Temperatur (gewöhnlich 15°) geschehen, bei welcher das Instrument geteilt wurde, oder eine entsprechende Korrektur vorgenommen werden, welche mit Hilfe besonderer Tabellen ausgeführt wird. Diese Methode ist nur

anwendbar, wenn der verdünnte Alkohol nur Wasser enthält; sind andere nicht flüchtige Körper vorhanden, wie im Bier und Wein, so mißt man eine bestimmte Menge ab und destilliert ein Drittel davon über, welches allen Alkohol enthält; das Destillat wird dann mit destilliertem Wasser auf das angewendete Volumen verdünnt und mit dem Alkoholometer untersucht.

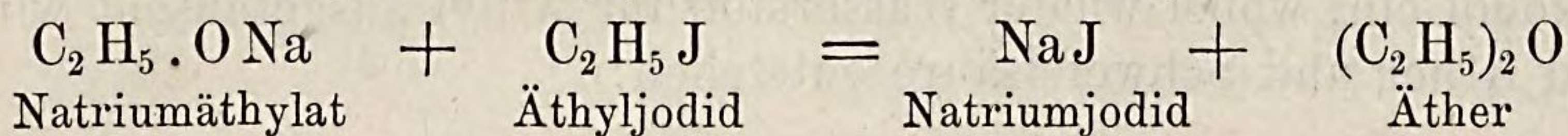
Nach dem verschiedenen Alkoholgehalt unterscheidet man gewöhnlich folgende Gemische:

	Volum- Gewicht	Alkohol in Gewichtsproz.	Alkohol in Volumproz.
Branntwein und Franzbranntwein	0,943	38	45
Rektifizierter Weingeist	0,902	57	65
Sprit.	0,877	68	75
Höchstrektifizierter Weingeist . .	0,834	85	90
Käuflicher absoluter Alkohol . .	0,804	97	98

Diese Volumgewichte und Prozentgehalte sind nur Durchschnittszahlen; die genannten Mischungen von Alkohol und Wasser enthalten mitunter etwas mehr oder weniger Alkohol.

Natriumäthylat, $\left. \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{Na} \end{matrix} \right\} \text{O}$, bildet sich unter Wasserstoffentwicklung beim Einbringen von blankem metallischen Natrium in wasserfreien Alkohol. Um es rein zu erhalten, destilliert man den überschüssigen Alkohol ab und erhitzt die zurückbleibende krystallinische Masse auf 200° , wobei aller Alkohol ausgetrieben wird und das Natriumäthylat als eine weiße, sehr voluminöse Masse zurückbleibt. Das Kaliumäthylat ist ganz ähnlich und wird auf dieselbe Weise dargestellt.

Äthyläther oder Äthyloxyd, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Diese Verbindung, welche gewöhnlich einfach Äther genannt wird, bildet sich bei der Einwirkung von Äthyljodid auf Natriumäthylat:



Im großen gewinnt man den Äther durch Erhitzen des Alkohols mit Schwefelsäure. Zu diesem Zwecke mischt man 5 Tle. Alkohol von 85 Proz. mit 9 Tln. Schwefelsäure, erhitzt die Mischung in einem mit gut gekühlter Vorlage versehenen geräumigen Kolben, Fig. 16 (a. f. S.), auf 135° bis 140° und läßt in den Kolben fortwährend Alkohol in solcher Menge zufließen, daß die Temperatur nicht unter 135° sinkt und nicht über 140° steigt, was durch Ablesung am eingesenkten Thermometer erkannt wird. Es finden

hierbei zwei Reaktionen statt. Zuerst bildet sich Äthylschwefelsäure und Wasser:

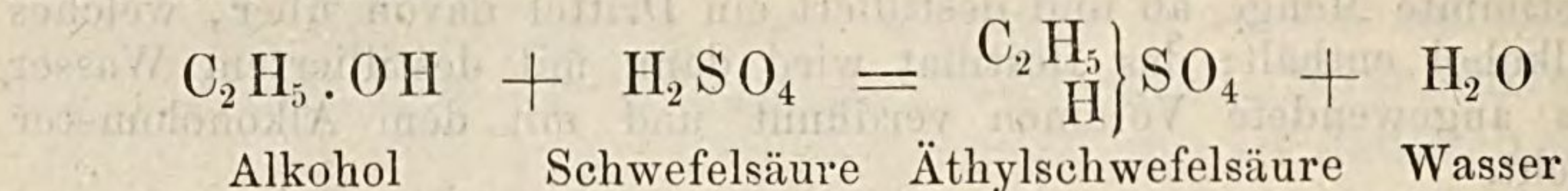
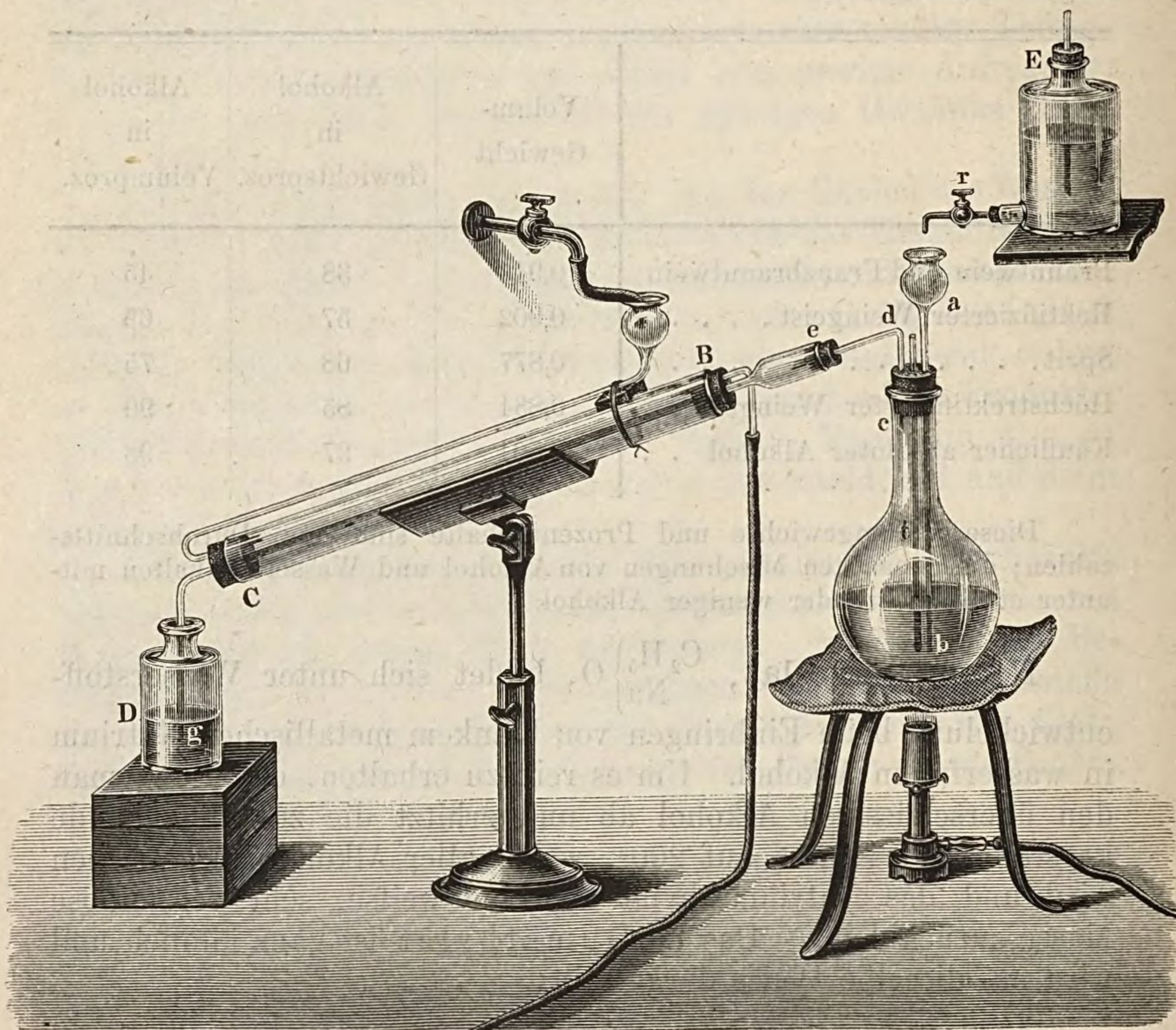
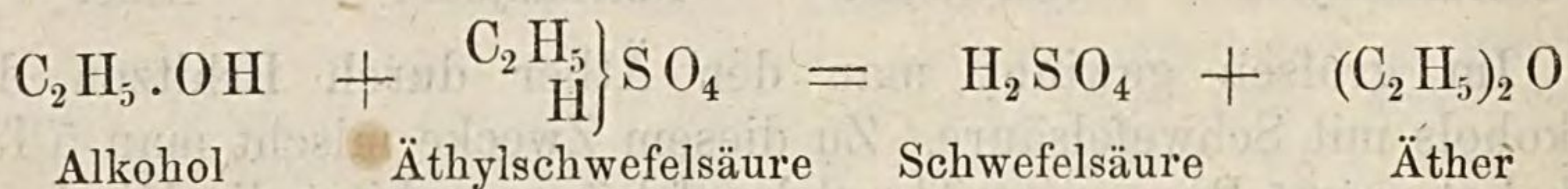


Fig. 16.



Die Äthylschwefelsäure wirkt bei 140° auf ein zweites Molekül Alkohol ein, wobei wieder Wasserstoff für Äthyl ausgetauscht wird und Äther und Schwefelsäure entstehen:



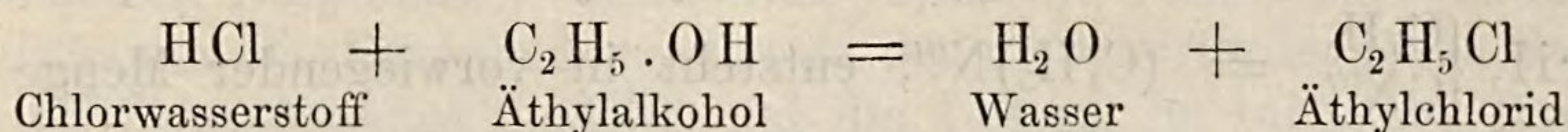
Man sieht ein, daß, sobald das bei der ersten Reaktion gebildete Wasser und der bei der zweiten Reaktion gebildete Äther sich verflüchtigt haben, wieder die ursprüngliche Menge Schwefelsäure vorhanden ist, welche wieder in obiger Weise auf Alkohol wirkt. Bei fortgesetztem Zusatz von Alkohol bleibt die Reaktion

ohne Unterbrechung im Gange, und es läßt sich mit einer geringen Menge Schwefelsäure eine große Menge Alkohol in Äther verwandeln.

Der so erhaltene Äther wird durch einen Heber von dem Wasser abgenommen und durch Schütteln mit frischem Wasser von dem Alkohol, der sich der Zersetzung entzog, befreit. Dann wird er mit frisch gebranntem Kalk in Berührung gebracht, welcher das im Äther gelöste Wasser zurückhält und nochmals destilliert (rektifiziert).

Der Äther ist eine farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit von eigentümlichem durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Sein V.-G. ist 0,736, er siedet bei 35°, verdunstet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und veranlaßt dabei eine namhaft niedrigere Temperatur. Er ist sehr leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Sein Dampf verbrennt, mit Sauerstoff oder Luft gemengt, unter heftiger Explosion, weshalb man beim Handhaben von Äther die Vorsicht beobachten muß, brennende Körper fern zu halten. Eingeatmet bewirken die Dämpfe Gefühl- und Bewußtlosigkeit. Man wendete den Äther deshalb früher, wie jetzt das Chloroform, bei schmerzlichen Operationen an. Mit Wasser ist der Äther nicht mischbar, löst sich aber etwas darin auf ($\frac{7}{100}$); dagegen mischt er sich in allen Verhältnissen mit Alkohol. Ein Gemisch von 1 Tl. Äther und 3 Tln. Alkohol bildet die bekannten Hoffmannschen Tropfen. Der Äther löst Schwefel, Phosphor, Brom und Jod und ist das Hauptlösungsmittel für Fette, Harze und ätherische Öle, weshalb er in der Chemie und Pharmazie häufig Anwendung findet.

Äthylchlorid, C_2H_5Cl , erhält man durch Erhitzen von absolutem Alkohol und käuflicher starker Salzsäure bis zum Sieden:

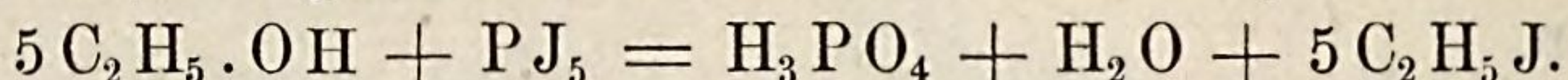


Das sich entwickelnde Gas muß durch mehrere Waschflaschen mit Wasser, um es von dem mit übergehenden Alkoholdampf und der Salzsäure zu befreien, zuletzt durch Schwefelsäure hindurchgehen, welche es trocknet. Man leitet es dann in eine lange, mit Eis oder einer Kältemischung umgebene Röhre.

Es ist eine farblose, stark und ätherartig riechende Flüssigkeit, die schon bei 12° siedet, sich leicht entzündet und mit grüngefärbter Flamme brennt.

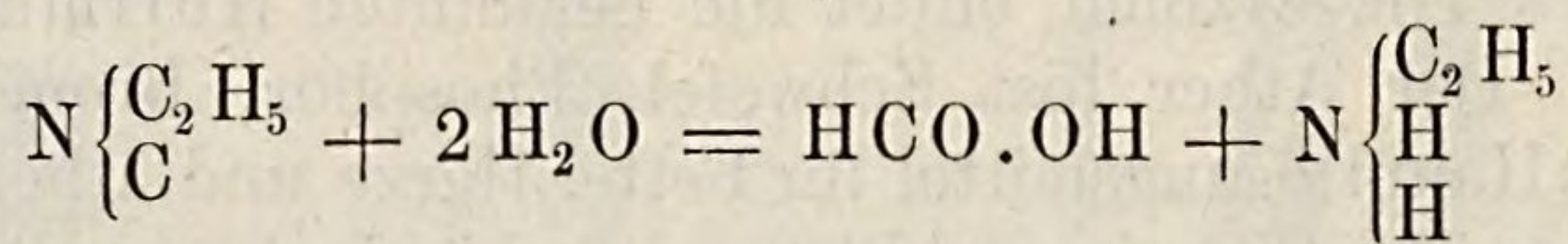
Äthylbromid, C_2H_5Br , und Äthyljodid, C_2H_5J , erhält man durch Erwärmen von Alkohol mit rotem Phosphor unter Zusatz von Brom oder Jod. Dadurch entsteht zunächst Brom- oder

Jodphosphor, welche sich dann mit dem Alkohol zu Äthylbromid oder -jodid, Phosphorsäure und Wasser umsetzen, z. B.:



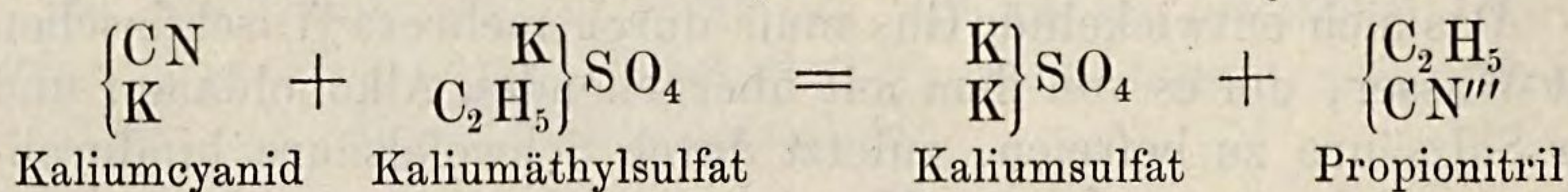
Äthylbromid ist eine farblose, ähnlich wie Äthylchlorid riechende Flüssigkeit, welche bei 39° siedet. Das Äthyljodid ist eine farblose schwere Flüssigkeit, welche bei 72° siedet und sich am Lichte unter Ausscheidung von Jod zerlegt. In Wasser ist es unlöslich, läßt sich aber mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischen. Im Äthyljodid ist das Äthyl viel loser an das Jod gebunden, als im Äthylchlorid und -bromid. Es geht daher mit anderen Substanzen sehr leicht doppelte Zersetzung ein und findet deshalb häufig Anwendung, um andere Äthylverbindungen darzustellen.

Äthylcyanid. Erhitzt man Äthyljodid mit Silbercyanid und etwas Äther in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Stunden auf 130° bis 140° , so erhält man zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$, welche beide farblose Flüssigkeiten sind, die durch Destillation voneinander getrennt werden können. Die eine Verbindung, das Äthylisocyanid oder Äthylcarbylamin, $\begin{Bmatrix} \text{N} & \text{C} \\ & \text{C}_2\text{H}_5 \end{Bmatrix}$, siedet bei 79° , riecht durchdringend, äußerst widerlich und ist giftig. Durch Säuren wird es unter Aufnahme von Wasser in Ameisensäure und Äthylamin verwandelt:

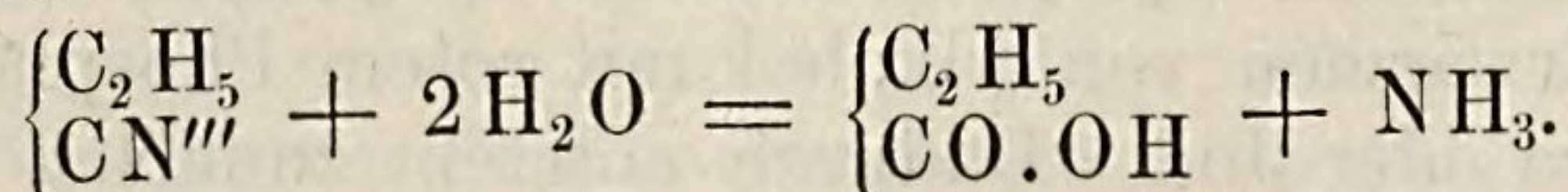


Diese Reaktion beweist, daß in dieser Verbindung das Cyan durch das Stickstoffatom mit dem Äthyl verbunden ist.

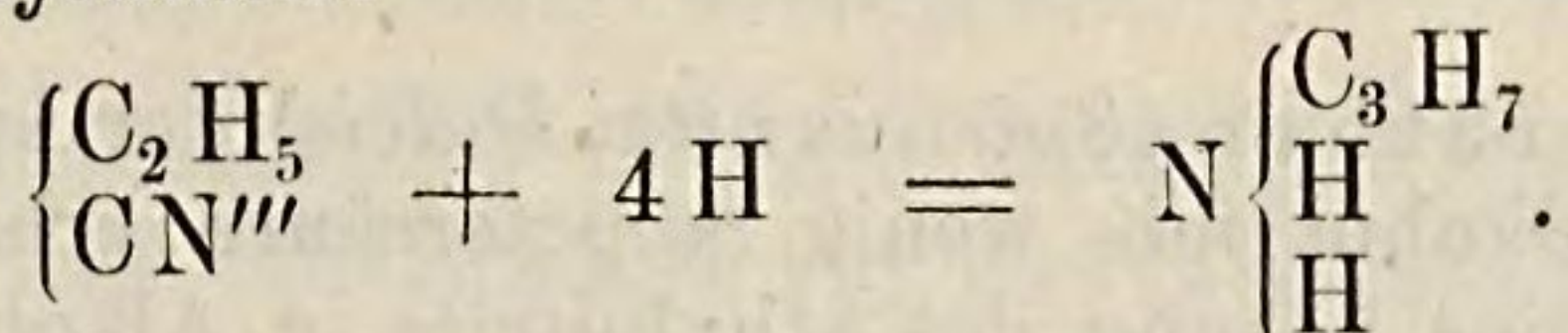
Die zweite Verbindung, das Äthylcyanid oder Propionitril, $\begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN}''' \end{Bmatrix} = (\text{C}_3\text{H}_5)\text{N}'''$, entsteht in vorwiegender Menge durch Destillation von Kaliumcyanid mit Kaliumäthylsulfat:



Durch Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure zu dem Destillat wird das Äthylcarbylamin zerstört und daselbe hat nun den nicht unangenehmen Geruch des Propionitrils. Es siedet bei 98° und wird durch Säuren nicht angegriffen. Mit Kaliumlauge erhitzt, verwandelt es sich unter Aufnahme von Wasser in Propionsäure und Ammoniak:



Es vereinigt sich ferner mit Wasserstoff im Entstehungszustande zu Propylamin:

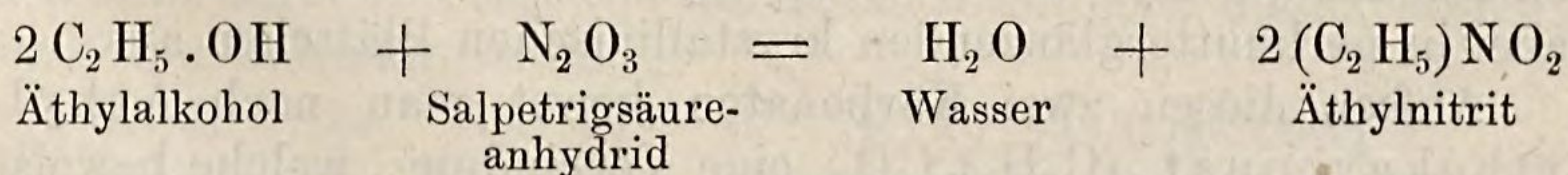


In dieser Verbindung sind demnach die Kohlenstoffatome miteinander verbunden, d. h. sie ist die Stickstoffverbindung des dreiwertigen Radikals C_3H_5 . Das Propionitril kann auch durch Erhitzen von Ammoniumpropionat mit Phosphorsäureanhydrid erhalten werden.

Äthylsulfat: a. Normales Äthylsulfat oder Schwefelsäureäthyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_4$, erhält man, wenn man zu gut abgekühltem Äther den Dampf von Schwefelsäureanhydrid treten läßt. Es ist eine farblose, nach Pfefferminze riechende Flüssigkeit, die durch Erwärmung ungemein leicht zersetzt wird und deshalb nicht destilliert werden kann. Mit Wasser setzt es sich in Äthylschwefelsäure und Alkohol um.

b. Saures Äthylsulfat oder Äthylschwefelsäure, $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} \text{SO}_4$. Diese Verbindung entsteht, wie schon früher erwähnt, wenn Alkohol mit Schwefelsäure gemischt wird oder wenn Äthylen sich in Schwefelsäure löst. Um die Äthylschwefelsäure darzustellen, mischt man gleiche Volume Schwefelsäure und Alkohol von 90 Proz., läßt das Gemenge über einen Tag stehen und verdünnt hierauf mit Wasser. Dann wird die Flüssigkeit mit Baryumkarbonat im Überschufs versetzt, wobei sich lösliches Baryumäthylsulfat bildet, während die überschüssige unverbundene Schwefelsäure sich als Baryumsulfat abscheidet. Man filtriert und verdampft die Lösung zur Krystallisation. Aus dem auskrystallisierten Baryumäthylsulfat erhält man die freie Säure dadurch, daß man das Baryum durch Zusatz der genau erforderlichen Menge von Schwefelsäure ausfällt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet. Die Äthylschwefelsäure ist eine sirupdicke Flüssigkeit und verhält sich als monohydrische Säure. Ihre Salze sind sämtlich in Wasser löslich und die meisten lassen sich krystallinisch erhalten. Die Alkalisalze werden häufig zur Darstellung anderer Äthylverbindungen verwendet, da sie leicht Doppelzersetzungen eingehen.

Äthylnitrit, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_2$, entsteht neben verschiedenen Oxydationsprodukten durch Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol oder durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Alkohol:



Das Äthylnitrit ist eine schwach gelbliche, süßlich nach Äpfeln riechende Flüssigkeit, welche bei 16° siedet.

Der Salpeteräther (*Spiritus nitri Dulcis*) der Apotheken, der durch Destillation von Alkohol mit wenig Salpetersäure erhalten wird, ist der Hauptmasse nach eine Lösung des Äthylnitrits in Alkohol, welche gewöhnlich etwas Aldehyd und Äthylacetat enthält. Es wird beim Aufbewahren sauer.

Nitroäthan, $C_2H_5(NO_2)$, isomer mit Äthylnitrit, $C_2H_5 \cdot O \cdot NO$, entsteht aus Silbernitrat durch Zutropfen von Äthyljodid. Es ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, welche bei 112° siedet.

Äthylnitrat, $(C_2H_5)NO_3$, wird durch Destillation des Alkohols mit Salpetersäure unter Zusatz von Harnstoff erhalten. Letzterer bezweckt die sich bildende salpetrige Säure zu zerstören, damit dem Äthylnitrat nicht Äthylnitrit beigemengt werde. Es ist eine farblose, angenehm ätherartig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 87° siedet.

Äthylphosphate. Die Phosphorsäure gibt dreierlei Äther, einen normalen und zwei saure:

$(C_2H_5)_3PO_4$ Normales Äthylphosphat oder Triäthylphosphat,

$(C_2H_5)_2 \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} PO_4$ Diäthylphosphat oder Diäthylphosphorsäure,

$C_2H_5 \left\{ \begin{array}{l} \\ H_2 \end{array} \right\} PO_4$ Monäthylphosphat oder Äthylphosphorsäure.

Das normale Äthylphosphat entsteht durch Erhitzen von Silberphosphat mit Äthyljodid und ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 215° siedet. Die Äthersäuren entstehen durch Einwirkung von Phosphorsäure oder deren Anhydrid auf Alkohol und bilden sirupartige saure Flüssigkeiten. Ihre Salze teilen mit denen der Äthylschwefelsäure die Eigenschaft, sämtlich von Wasser gelöst zu werden und grösstenteils gut zu krystallisieren.

Äthylkarbonat. a. Normales, $(C_2H_5)_2CO_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Silberkarbonat auf Äthyljodid und ist eine bei 126° siedende, ätherisch riechende Flüssigkeit.

b. Saures Äthylkarbonat oder Äthylkohlenensäure, $C_2H_5 \left\{ \begin{array}{l} \\ H \end{array} \right\} CO_3$, ist im freien Zustande nicht bekannt, indem es schnell in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerfällt. Das Kaliumsalz, $C_2H_5 \left\{ \begin{array}{l} \\ K \end{array} \right\} CO_3$, bildet sich, wenn man in eine alkoholische Lösung von Kaliumhydroxyd Kohlensäureanhydrid leitet. Es scheidet sich dabei in perlmutterglänzenden krystallinischen Blättchen aus.

Aufser diesen zwei Karbonaten kennt man noch Äthylorthokarbonat, $(C_2H_5)_4CO_4$, eine Verbindung, welche beweist,

daß außer den Salzen der zweibasischen Kohlensäure auch solche einer vierbasischen Kohlensäure bestehen.

Äthylsilikate. Die Kieselsäure bildet mehrere Äther, welche durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Alkohol entstehen. Die der normalen Kieselsäure, H_4SiO_4 , entsprechende Verbindung $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$ ist eine farblose flüchtige Flüssigkeit, welche stark pfefferartig schmeckt und unter Entwicklung eines dichten weißen Rauches von Kieselsäureanhydrid verbrennt.

Äthylborat, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BO}_3$, entsteht bei der Einwirkung von Borchlorid auf Alkohol. Es bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche mit schön grüner Flamme unter Entwicklung weißer Dämpfe von Borsäureanhydrid brennt.

Äthylcyanat, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CNO}$, erhält man durch Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumäthylat als eine in Wasser unlösliche ölige, nicht flüchtige Flüssigkeit. Eine damit isomere Verbindung wird durch Destillation von Kaliumcyanat mit Kaliumäthylsulfat erhalten, wobei wohl zuerst Äthylcyanat sich bildet, das sich bei der hohen Temperatur in Äthylisocyanat oder Äthylkarbimid, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NCO} = \text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \end{cases}$, verwandelt. Man hielt diese Verbindung früher für Äthylcyanat und bezeichnet sie wohl auch jetzt noch mit diesem Namen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 60° siedet und durchdringend, die Augen angreifend, riecht.

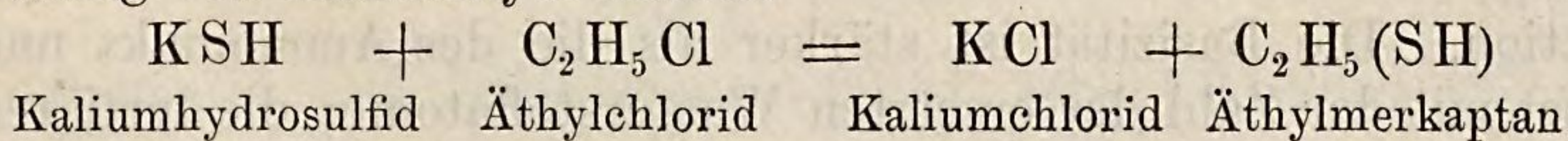
§. 14. Mercaptane, Thioäther und Mercaptide.

Wie den Hydroxyden und Oxyden der Metalle Hydrosulfide und Sulfide entsprechen, so korrespondieren mit den Alkoholen die Thioalkohole oder Mercaptane und mit den Äthern die Thioäther oder Sulfäther. Ihre Bildungsweisen sind denen der Alkohole und Äther analog.

Die Mercaptane und Thioäther sind farblose, in Wasser meist unlösliche Flüssigkeiten von sehr widerlichem, knoblauchartigem Geruch.

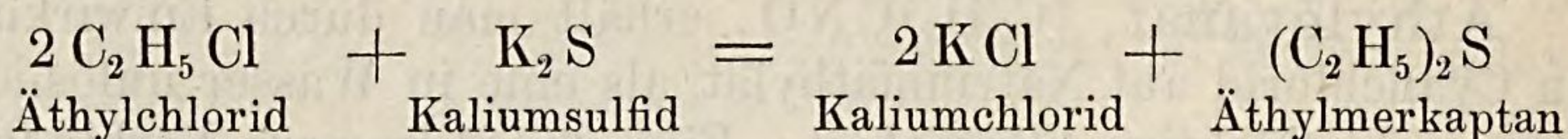
Wie in den Alkoholen läßt sich auch in den Mercaptanen der Hydrosulfylwasserstoff durch Metalle ersetzen, wodurch Verbindungen entstehen, die Mercaptide genannt werden, z. B. Kaliummercaptid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SK}$.

Äthylhydrosulfid oder **Äthylmercaptan**, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SH}$, erhält man durch Erhitzen von Äthylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrosulfid:



Das Äthylmerkaptan bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 36° siedet und einen höchst unangenehmen knoblauchartigen Geruch besitzt. In Wasser ist es schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich. Wie in dem Äthylalkohol kann der Wasserstoff durch Metalle, z. B. Kalium, Natrium, Quecksilber, ersetzt werden, wodurch Metalläthylsulfide oder Äthylmerkaptide entstehen. Die Quecksilberverbindung, welche sich beim direkten Zusammenbringen von Quecksilberoxyd und Merkaptan bildet, stellt silberglänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Krystalle dar.

Äthylsulfid oder **Sulfäther**, $(C_2H_5)_2S$, erhält man durch Erhitzen von Äthylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid:



Es ist eine farblose, lauchartig riechende, bei 91° siedende Flüssigkeit.

§. 15. Amine, Phosphine, Arsine und Stibine.

Wird der Wasserstoff des Ammoniaks oder des Ammoniums durch Alkoholradikale ersetzt, so erhält man Verbindungen, welche basischen Charakter zeigen. Man unterscheidet zusammengesetzte Ammoniake oder Amine und Ammoniumbasen und teilt die ersteren wieder in primäre, sekundäre und tertiäre Amine ein, wie folgende Zusammenstellung der entsprechenden Äthylverbindungen zeigt:

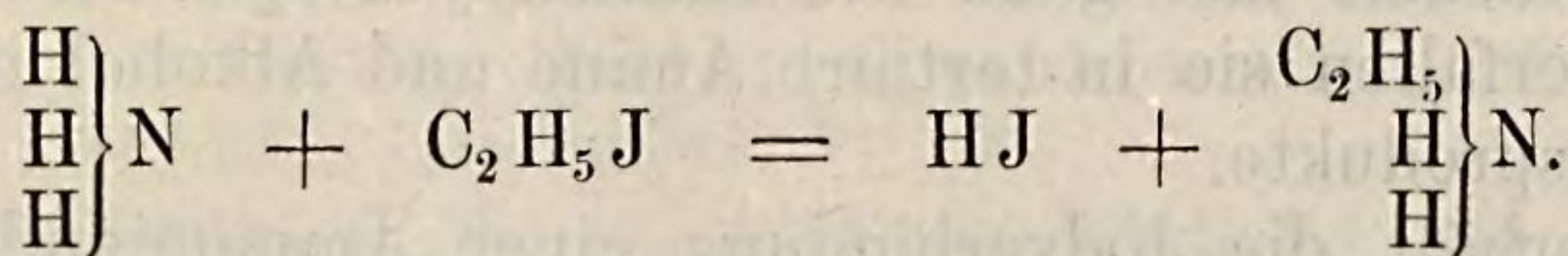
Amine			Ammoniumbase
Primäres Amin	Sekundäres Amin	Tertiäres Amin	
$\begin{array}{c} C_2 H_5 \\ \\ H \end{array} \Bigg\} N$	$\begin{array}{c} C_2 H_5 \\ \\ C_2 H_5 \\ \\ H \end{array} \Bigg\} N$	$\begin{array}{c} C_2 H_5 \\ \\ C_2 H_5 \\ \\ C_2 H_5 \end{array} \Bigg\} N$	$\begin{array}{c} C_2 H_5 \\ \\ C_2 H_5 \\ \\ C_2 H_5 \\ \\ C_2 H_5 \end{array} \Bigg\} N.OH$

Halten mehrwertige Radikale zwei und mehr Ammoniakmoleküle zusammen, so resultieren Polyammoniake oder genauer: Diamine, Triamine, wenn sie von zwei, drei etc. Molekülen Ammoniak abgeleitet werden, z. B. Äthylendiamin, $\begin{array}{c} (C_2 H_4)'' \\ | \\ H_4 \end{array} \Bigg\} N_2$.

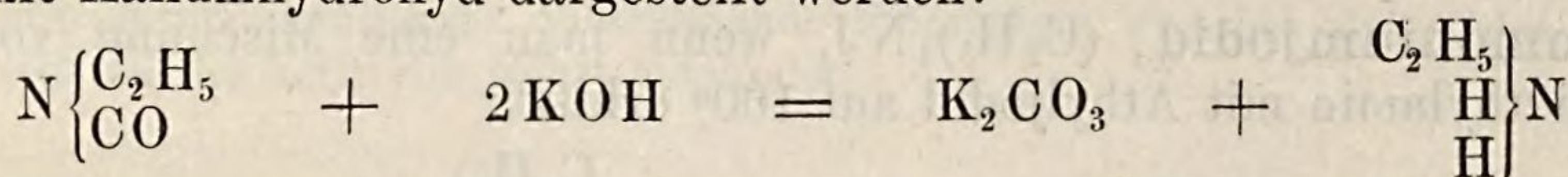
Die Amine der Alkoholradikale sind alle ohne Zersetzung flüchtig, riechen dem Ammoniak ähnlich und besitzen basische Reaktion. Die Basizität ist stärker als die des Ammoniaks und wächst mit der Zahl der ersetzten Wasserstoffatome; die tertiären

sind stärker basisch als die sekundären, letztere stärker als die primären. Sie können daher Ammoniak aus den Ammoniumsalzen verdrängen. Mit den Säuren verbinden sie sich, gleich dem Ammoniak, direkt zu Salzen, die sich durch ihre Löslichkeit in Alkohol von den Ammoniumsalzen unterscheiden. Die von ihnen gebildeten Salze zersetzen sich beim Erhitzen mit starken Basen in die betreffenden Salze dieser Basen, Wasser und das Amin. Die Amine werden im allgemeinen erzeugt bei der Einwirkung der Haloidverbindungen der Alkoholradikale auf Ammoniak oder bereits teilweise substituierte Ammoniake.

Äthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, erhält man, wenn man Ammoniaklösung auf Äthylbromid oder -jodid in einer verschlossenen Röhre einige Zeit bei einer Temperatur von 100° einwirken läßt:



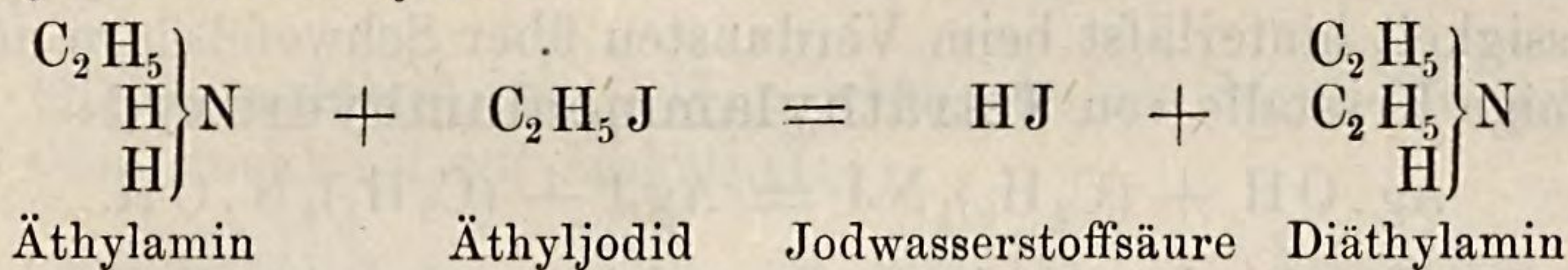
Die Verbindung kann auch durch Erhitzen von Äthylisocyanat mit Kaliumhydroxyd dargestellt werden:



Äthylisocyanat Kaliumhydroxyd Kaliumkarbonat Äthylamin

Das Äthylamin ist eine leicht bewegliche, bei 19° siedende Flüssigkeit von stark ammoniakalischem Geruch, welche in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist.

Diäthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, erhält man durch Einwirkung von Äthyljodid auf Äthylamin:

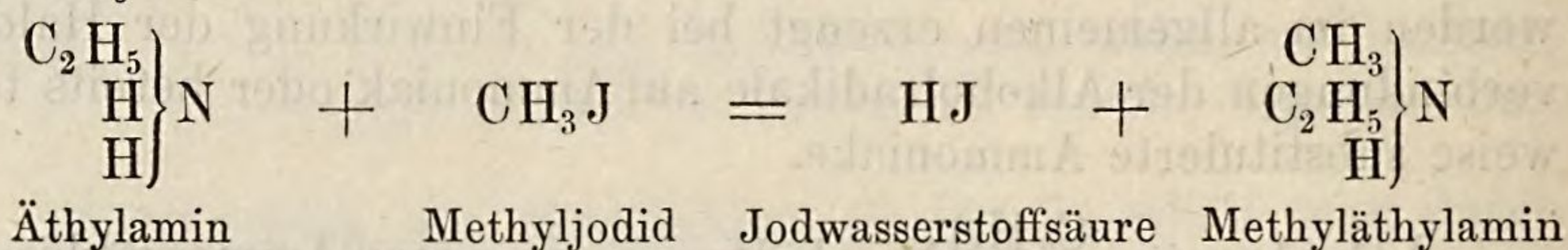


Das Diäthylamin vereinigt sich mit der durch Umsetzung erzeugten Jodwasserstoffsäure zu Diäthylammoniumjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NJ}$, das bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd das Diäthylamin liefert. Dasselbe ist eine bei 58° siedende, in Wasser leicht lösliche und basisch reagierende Flüssigkeit.

Triäthylamin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, stellt man durch Einwirkung von Äthyljodid auf Diäthylamin, ferner und am leichtesten durch

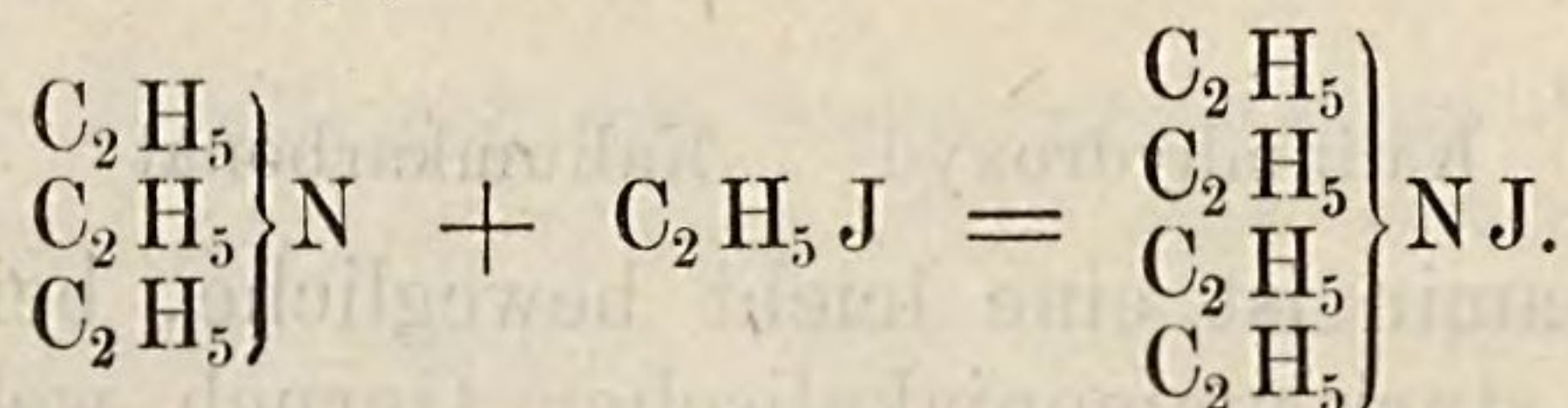
Erhitzen von Teträthylammoniumhydroxyd dar. Es siedet bei 91° , gleicht der vorhergehenden Verbindung, ist aber schwerer löslich in Wasser.

Gemischte Amine erhält man, wenn man mit den Jodiden verschiedener Radikale auf ein primäres Amin einwirkt; so erhält man z. B. Methyläthylamin bei der Einwirkung von Methyljodid auf Äthylamin:

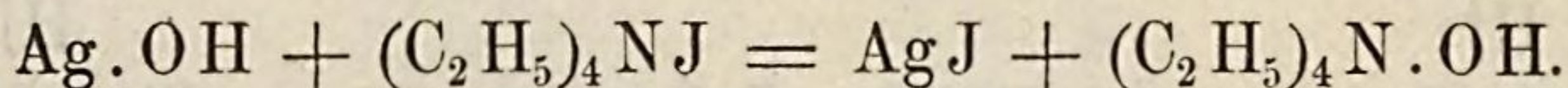


Die Ammoniumbasen haben sehr starke chemische Affinität, lösen sich in Wasser, reagieren stark basisch und verhalten sich gegen Metallsalze fast ganz wie Kaliumhydroxyd. Beim starken Erhitzen zerfallen sie in tertiäre Amine und Alkohol oder dessen Zersetzungsprodukte.

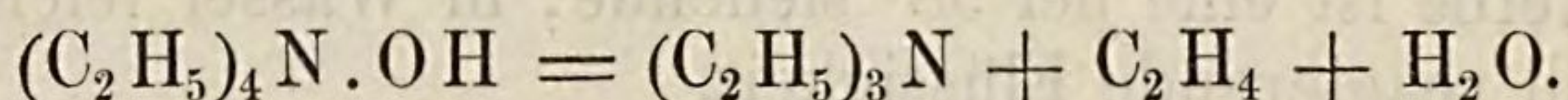
Man erhält die Jodverbindung einer Ammoniumbase, wenn man die Jodide der Alkoholradikale in höherer Temperatur auf ein tertiäres Amin einwirken läßt. So erhält man **Teträthylammoniumjodid**, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NJ}$, wenn man eine Mischung von Triäthylamin mit Äthyljodid auf 100° erhitzt:



Aus diesem Jodid läßt sich durch Destillation mit Kaliumhydroxyd nicht das Teträthylammoniumhydroxyd darstellen, indem sich letzteres bei der Destillation zersetzt; läßt man dagegen auf die wässrige Lösung des Jodids feuchtes Silberoxyd einwirken, so scheidet sich Silberjodid ab und die stark basisch reagierende Flüssigkeit hinterläßt beim Verdunsten über Schwefelsäure nadel-förmige Krystalle von **Teträthylammoniumhydroxyd**:



Das Teträthylammoniumhydroxyd ist analog dem Kalium- und Natriumhydroxyd zerfließlich, seine Lösung reagiert intensiv basisch, zieht Kohlensäureanhydrid aus der Luft an, verseift Fette und verhält sich auch gegen Metalllösungen wie die Alkalien. Beim Erhitzen zerfällt es in Triäthylamin, Äthylen und Wasser:



Mit Säuren bildet es den Ammoniumsalzen korrespondierende, leicht lösliche Salze.

Die Wasserstoffatome des Ammoniums können auch durch verschiedene Alkoholradikale ersetzt werden, wodurch gemischte

Ammoniumbasen entstehen. Solche Verbindungen sind Triäthylamylammoniumhydroxyd, $\left. \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \right\} \text{N} \cdot \text{OH}$, Methyldiäthylamylammoniumhydroxyd, $\left. \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{C}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \right\} \text{N} \cdot \text{OH}$, etc.

Den eben erwähnten Ammoniak- und Ammoniumbasen ähnlich verhalten sich Verbindungen, in welchen der Stickstoff durch die gleichwertigen Elemente Phosphor und Arsen oder Antimon ersetzt ist. Man bezeichnet diese Verbindungen den Aminen analog als Arsine, Phosphine und Stibine.

Triäthylphosphin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$, entsteht beim Eintröpfeln von Phosphortrichlorid in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl, die sich in einer Atmosphäre von Kohlensäureanhydrid befindet. Es bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 127° siedet und in verdünnter alkoholischer Lösung nach Hyazinthen riecht. Diäthylphosphin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HP}$, siedet bei 85° , Äthylphosphin, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_2\text{P}$, bei 25° .

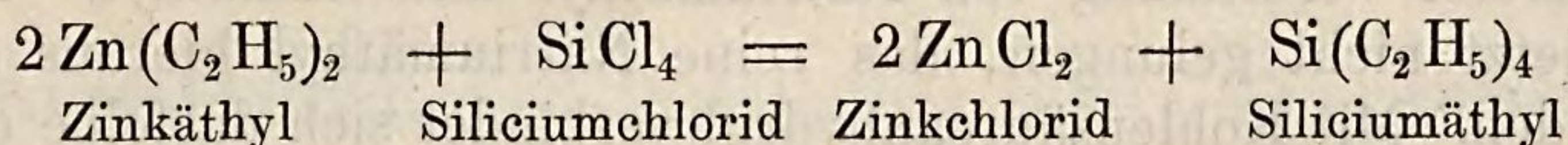
Triäthylarsin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{As}$, wird aus Äthyljodid und Arsennatrium als widerlich riechende und bei 140° siedende Flüssigkeit erhalten.

Triäthylstibin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$, entsteht durch Destillation von Äthyljodid mit Antimonkalium als übelriechende Flüssigkeit, die bei 158° siedet und sich an der Luft von selbst entzündet.

§. 16. Silicium- und Borverbindungen.

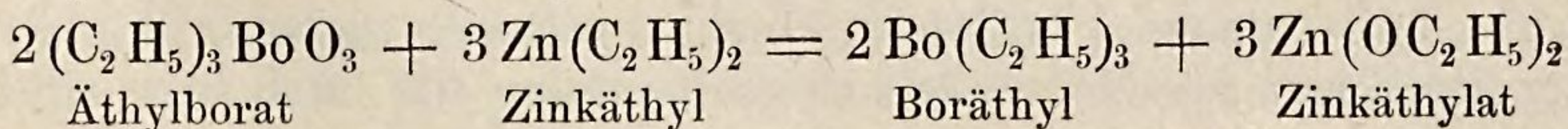
Das Silicium ist das nächste Analogon des Kohlenstoffs; seine Verbindungen mit Alkoholradikalen haben daher große Ähnlichkeit mit den Paraffinen. Das Siliciumäthyl, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, wird deshalb auch als Nonan, C_9H_{20} , betrachtet, in welchem ein Atom Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist, und als Siliciumnonan bezeichnet.

Siliciumäthyl, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, wird erhalten durch Einwirkung von Siliciumchlorid auf Zinkäthyl:



Es ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 153° siedet und mit leuchtender Flamme unter Verbreitung eines weissen, aus Kieselsäureanhydrid bestehenden Rauches brennt. Es wird von konzentrierter Kaliumlauge nicht angegriffen.

Boräthyl, $\text{Bo}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, erhält man durch Behandlung von Äthylborat mit Zinkäthyl:



Das Boräthyl ist eine farblose, bei 95° siedende Flüssigkeit von stechendem, zu Thränen reizendem Geruch. Es ist selbstentzündlich und brennt mit schön grüner, etwas rufsender Flamme.

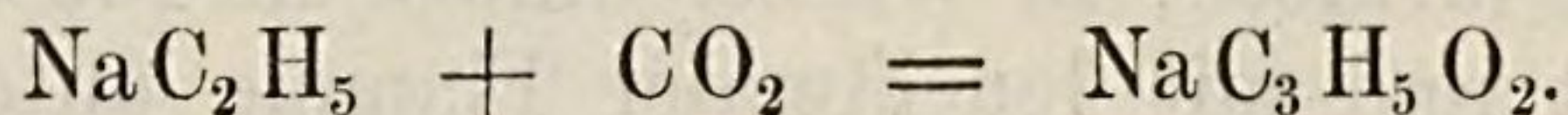
§. 17. Metallverbindungen (Organometalle).

Nur verhältnismässig wenige Metalle verbinden sich mit den Alkoholradikalen. Diese Verbindungen sind wohl zu unterscheiden von denjenigen metallhaltigen organischen Verbindungen, in welchen das Metall durch Vermittelung von Sauerstoff oder Schwefel mit einem Alkohol- oder Säureradikal verbunden ist, z. B. Kaliumalkoholat, $(C_2H_5)OK$, oder Kaliumacetat, $KC_2H_3O_2$.

Die Organometalle besitzen einen stärker basischen Charakter als die Metalle selbst. Zinkäthyl z. B. übertrifft in seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff beinahe das Kalium, es entflammt von selbst an der Luft, auch zersetzt es das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, bildet sich neben Äthylwasserstoff und anderen Produkten, wenn man Äthyljodid in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit mit Zink auf 130° erhitzt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 118° siedet, sich an der Luft entzündet und mit hell leuchtender Flamme unter Abscheidung weißer Wolken von Zinkoxyd verbrennt. Tritt Sauerstoff nur allmählich hinzu, so verwandelt es sich in weißes festes Zinkäthylat, $Zn(OC_2H_5)_2$. Wasser zersetzt dasselbe rasch in Zinkhydroxyd und Äthylwasserstoff. Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit wird das Zinkäthyl vielfach zur Darstellung anderer Äthylverbindungen benutzt.

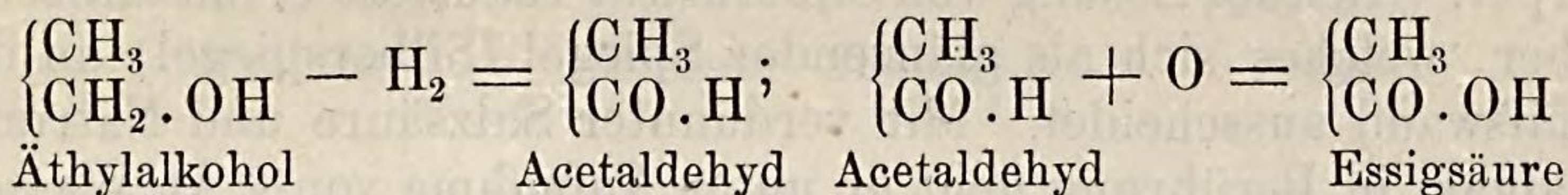
Natriumäthyl, NaC_2H_5 . Läßt man auf Zinkäthyl Natrium einwirken, so scheidet sich Zink ab und man erhält eine kristallisierte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl. Es ist bis jetzt nicht gelungen, das reine Natriumäthyl hieraus abzuscheiden. Mit Kohlensäureanhydrid verbindet sich dasselbe direkt zu Natriumpropionat:



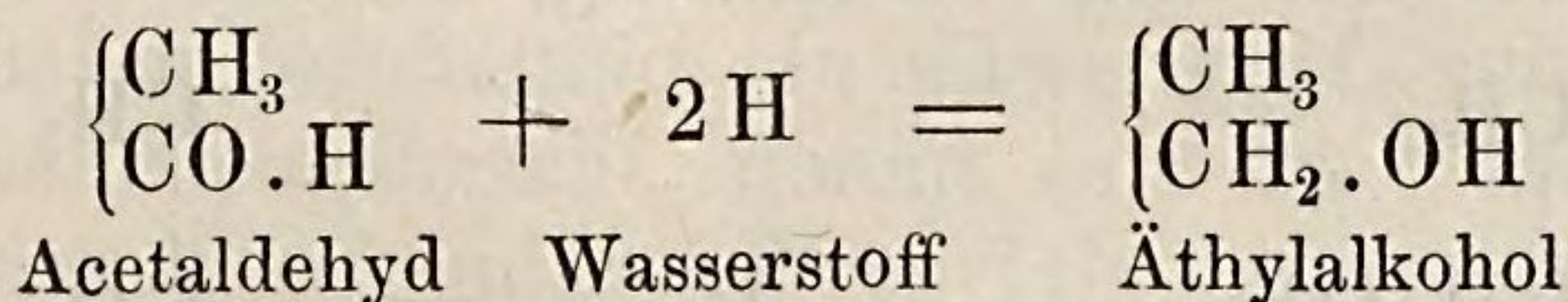
Kaliumäthyl entsteht auf ganz ähnliche Weise wie Natriumäthyl. Von den Verbindungen des Äthyls mit den übrigen Metallen besitzen die des Magnesiums, Aluminiums, Bleies und Zinns grofse Ähnlichkeit mit der Zinkverbindung.

§. 18. Aldehyde und Ketone.

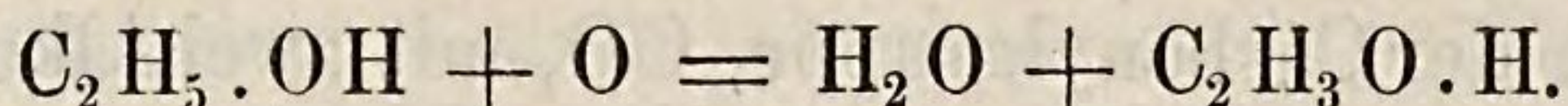
Unter dem Einfluß oxydierender Agenzien geht der Äthylalkohol sowie alle primären Alkohole unter Verlust von 2 At. Wasserstoff in Verbindungen über, die man Aldehyde nennt. Bei weiterer Oxydation gehen die Aldehyde unter Aufnahme von 1 At. Sauerstoff in Säuren über, welche ein elektronegatives Radikal enthalten, das an der Stelle von 2 At. Wasserstoff des Alkoholradikals 1 At. Sauerstoff enthält. Die Essigsäure enthält z. B. das Radikal C_2H_3O , welches man Acetyl genannt hat. Es läßt sich wie das Äthyl von dem einen Element auf das andere übertragen. Jedem Alkohol entspricht somit ein Aldehyd und eine eigentümliche Säure. Die Aldehyde sind die Zwischenprodukte von Alkoholen und zugehörigen Säuren:



Die Aldehyde sind somit zu betrachten als die Verbindungen der zweiwertigen Gruppe CO, Carbonyl, mit einem Alkoholradikal und einem Atom Wasserstoff. Sie sind meist flüssig und flüchtig, nehmen leicht Sauerstoff auf, und verwandeln sich daher schon in Berührung mit atmosphärischer Luft langsam in Säuren. Sie wirken reduzierend und haben die Eigentümlichkeit, einerseits mit Ammoniak, anderseits mit den sauren Sulfiten der Alkalien krystallisierbare Verbindungen zu bilden. Unter dem Einfluß von Wasserstoff im Entstehungszustande werden sie in den ursprünglichen Alkohol zurückverwandelt:



Acetaldehyd, $C_2H_4O = C_2H_3O.H = \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CO.H \end{array} \right.$, gewöhnlich kurzweg Aldehyd genannt, ist das erste Produkt bei der Oxydation des Äthylalkohols und entsteht dadurch, daß demselben 2 At. Wasserstoff entzogen werden:



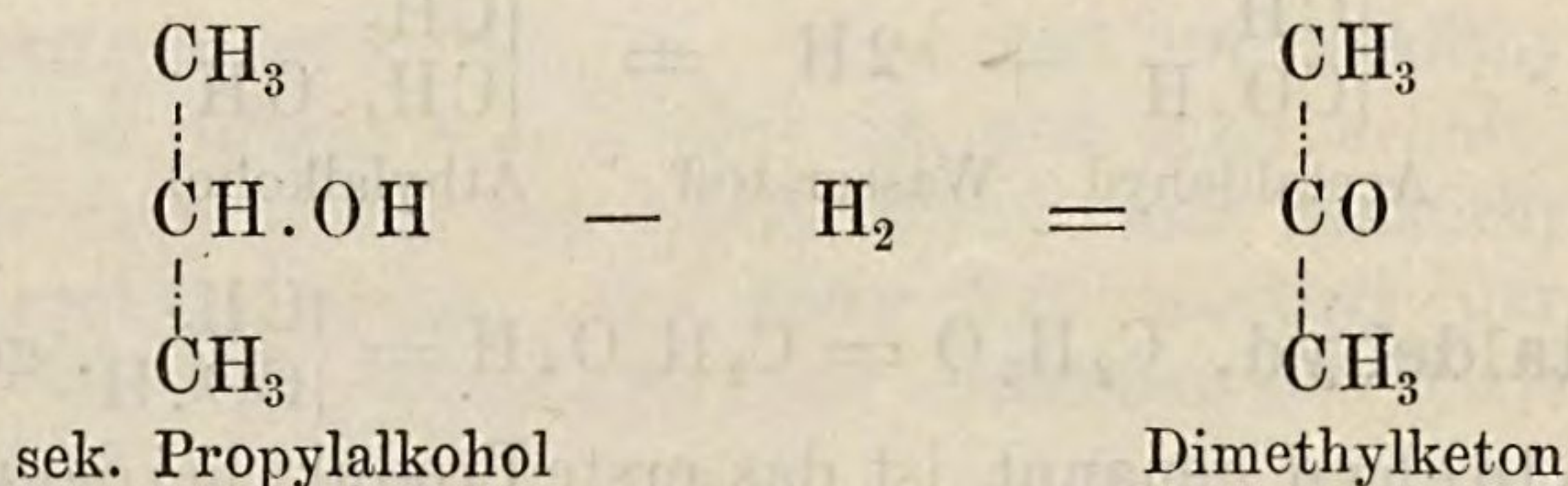
Man stellt den Aldehyd dar, indem man eine Mischung von 2 Tln. 80proz. Alkohol, 3 Tln. Schwefelsäure, 2 Tln. Wasser und 3 Tln. Braunstein destilliert, bis das Destillat Lackmus rötet. Dasselbe wird dann mit geschmolzenem Calciumchlorid destilliert, mit

dem doppelten Volumen Äther vermischt und durch Einleiten von Ammoniak in Aldehyd-Ammoniak, $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}(\text{OH})(\text{H}_2\text{N}) \end{Bmatrix}$, einer in Wasser und Alkohol löslichen, in Äther unlöslichen Verbindung übergeführt, aus der man durch Destillation mit Schwefelsäure den Aldehyd rein erhält.

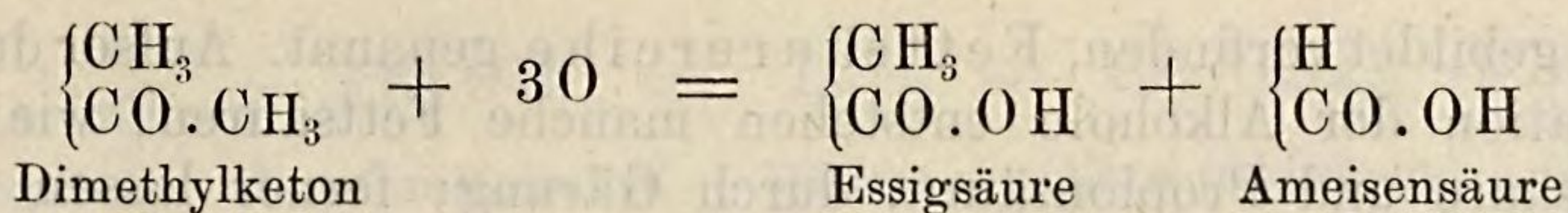
Der Acetaldehyd ist eine farblose, erstickend, in starker Verdünnung nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 21° siedet, sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther mischt und ohne Wirkung auf Lackmus ist. Beim Aufbewahren bilden sich durch Zusammentreten mehrerer einzelner Moleküle zu einem einzigen zwei polymere Modifikationen, der Paraldehyd, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, und Metaldehyd, $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$. Mit den sauren Sulfiten der Alkalimetalle bildet er krystallisierbare Verbindungen. Der Acetaldehyd wird schon durch den Sauerstoff der Luft zu Essigsäure oxydiert; schnell geschieht dies unter Einfluß oxydierender Körper. Aus der Lösung von Silbernitrat reduziert er metallisches Silber, welches sich als glänzender Spiegel (Silberspiegel) an der Gefäßwand ausscheidet. Mit verdünnter Salzsäure und Natriumamalgam in Berührung geht er unter Aufnahme von 2 At. Wasserstoff wieder in Alkohol über.

Im Aldehydammoniak und in manchen anderen Verbindungen verhält sich der Aldehyd als Oxyd des zweiwertigen Radikals Äthiden, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}$, und würde ihm danach die Formel $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}\cdot\text{O} \end{Bmatrix}$ zukommen. Der Äthyläther dieses Radikals, das **Acetal**, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, bildet sich neben Aldehyd bei der Oxydation des Alkohols durch Braunstein und Schwefelsäure. Es ist eine angenehm riechende flüssige Verbindung, welche bei 105° siedet.

Ketone. Die sekundären Alkohole verlieren ebenfalls bei der Oxydation zwei Atome Wasserstoff; hierbei entsteht jedoch kein Aldehyd, sondern eine Verbindung, die man **Keton** nennt:

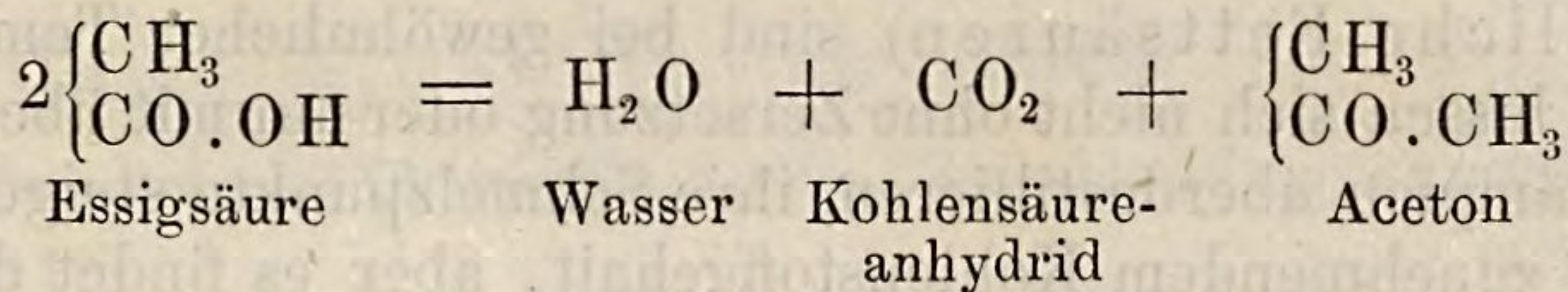


Die Ketone sind somit zu betrachten als Aldehyde, in welchen der Wasserstoff durch ein Alkoholradikal vertreten ist oder als Verbindungen der Carbonylgruppe, CO , mit zwei Alkoholradikalen. Wie die Aldehyde, so verbinden sich auch die Ketone mit Wasserstoff im Entstehungszustande und gehen wieder in sekundäre Alkohole über. Einer direkten Oxydation sind sie nicht fähig; sie zerfallen bei weiterer Oxydation in Säuren von niedrigerem Kohlenstoffgehalt:

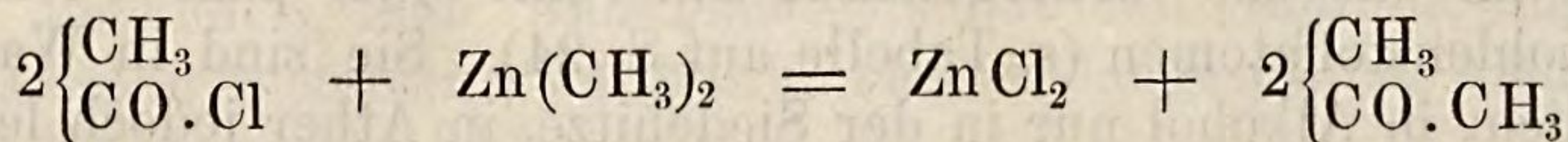


Die Ketone sind meist flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeiten. Sie zeigen wie die Aldehyde grofse Neigung, sich zu polymerisieren, sind weniger leicht oxydierbar wie diese. Die Bildungsweisen der Acetone sind sehr mannigfach. Diejenige aber, welche allen Ketonen gemeinsam ist, ist die der trocknen Destillation der fettsauren Calciumsalze.

Aceton oder **Dimethylketon**, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O} = \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \right.$, entsteht durch starkes Erhitzen von entwässertem Calciumacetat oder dadurch, dafs man die Dämpfe der Essigsäure durch eine rotglühende Röhre leitet:



Synthetisch erhält man das Aceton durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl:



Das Aceton ist eine farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruch, welches bei 58° siedet, sich mit Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischt und brennbar ist. Es ist, ähnlich dem Alkohol, ein gutes Lösungsmittel für viele in Wasser unlösliche Stoffe wie Harze, Farbstoffe u. a. m. Mit saurem Natriumsulfit vereinigt es sich ähnlich wie Aldehyd zu einer krystallisierbaren Verbindung. In wässriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht, nimmt es 2 At. Wasserstoff auf und verwandelt sich in sekundären Propylalkohol (vergl. S. 60).

§. 19. Organische Säuren oder Karbonsäuren.

Die organischen Säuren gleichen in ihren Reaktionen den Mineralsäuren; sie bilden Salze, Anhydride, zusammengesetzte Äther u. s. w.

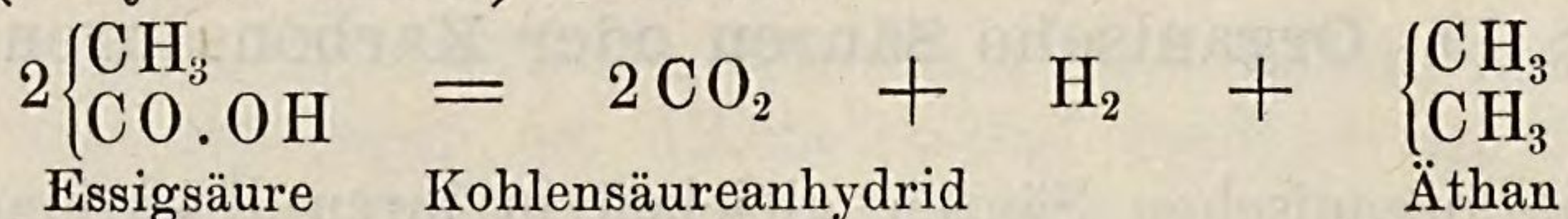
Die Reihe von Säuren, welche man durch die Einwirkung oxydierender Substanzen auf die einwertigen Alkohole erhält, wird, da sich die meisten derselben in Tier- und Pflanzenfetten

fertig gebildet vorfinden, Fettsäurereihe genannt. Außer durch Oxydation der Alkohole entstehen manche Fettsäuren, wie die Essigsäure und Propionsäure, durch Gärung; ferner lassen sich die Säuren von der Pelargonsäure abwärts durch Oxydation hoch zusammengesetzter Körper, wie der Eiweißkörper, des Stärkemehls, des Zuckers etc. mit Salpetersäure, Chromsäure oder schmelzendem Kaliumhydroxyd hervorbringen.

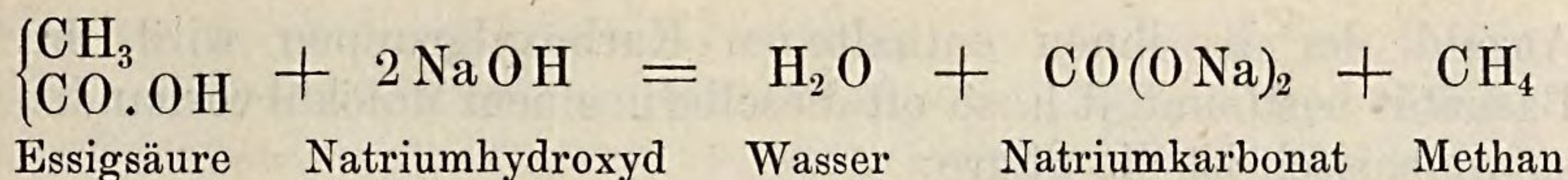
Ähnlich wie bei den Alkoholen ändern sich die Eigenschaften der Fettsäuren fortlaufend mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes. Die Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt bis zur Caprylsäure sind in gewöhnlicher Temperatur flüssig und lassen sich unzersetzt überdestillieren (flüchtige Fettsäuren). Der Siedepunkt steigt mit der Zunahme von je CH_2 um etwa 19° . Dieselben sind in Wasser, Alkohol und Äther, in ersterem die höheren Glieder der Reihe freilich sehr schwer löslich. Die übrigen Säuren (eigentliche Fettsäuren) sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und lassen sich nicht ohne Zersetzung oder nur mit überhitzten Wasserdämpfen überdestillieren, ihre Schmelzpunkte steigen ebenfalls mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, aber es findet dieses in eigentümlicher Weise statt, indem eine Säure mit einer unpaaren Anzahl von Kohlenstoffatomen stets einen niedrigeren Schmelzpunkt hat als das vorhergehende Glied mit einer paaren Anzahl von Kohlenstoffatomen (s. Tabelle auf S. 24). Sie sind in Wasser unlöslich, in Alkohol nur in der Siedehitze, in Äther jedoch leicht löslich.

Von den Salzen der Fettsäuren sind die der Alkalien in Wasser löslich. Die Salze der Metalle anderer Gruppen sind bei Ameisensäure und Essigsäure noch meist löslich, werden aber um so schwerer löslich, je höher zusammengesetzt die Säure ist.

Die Alkalisalze der Fettsäuren werden durch Elektrolyse stets in der Weise zerlegt, daß die Säure in Kohlensäureanhydrid, Wasserstoff und das Radikal des Alkohols mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt zerfällt; leitet man z. B. durch eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat einen galvanischen Strom, so entsteht Kohlensäureanhydrid, Wasserstoff und Methyl, welches letztere sich im Augenblicke des Freiwerdens mit einem zweiten Methyl zu Äthan (Äthylwasserstoff) verbindet:

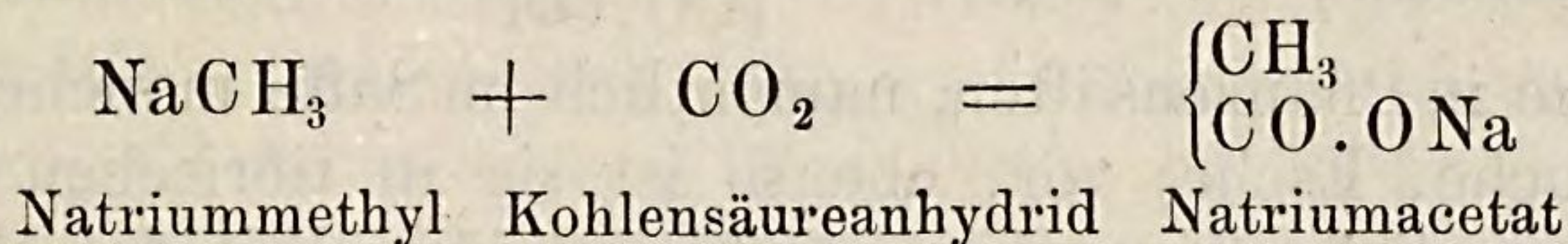


Werden die fetten Säuren mit überschüssigem Kalium- oder Natriumhydroxyd erhitzt, so bildet sich ein Karbonat und die Verbindung des Alkoholradikals mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt mit Wasserstoff; so entsteht aus Essigsäure ein Karbonat und Methan (Methylwasserstoff):

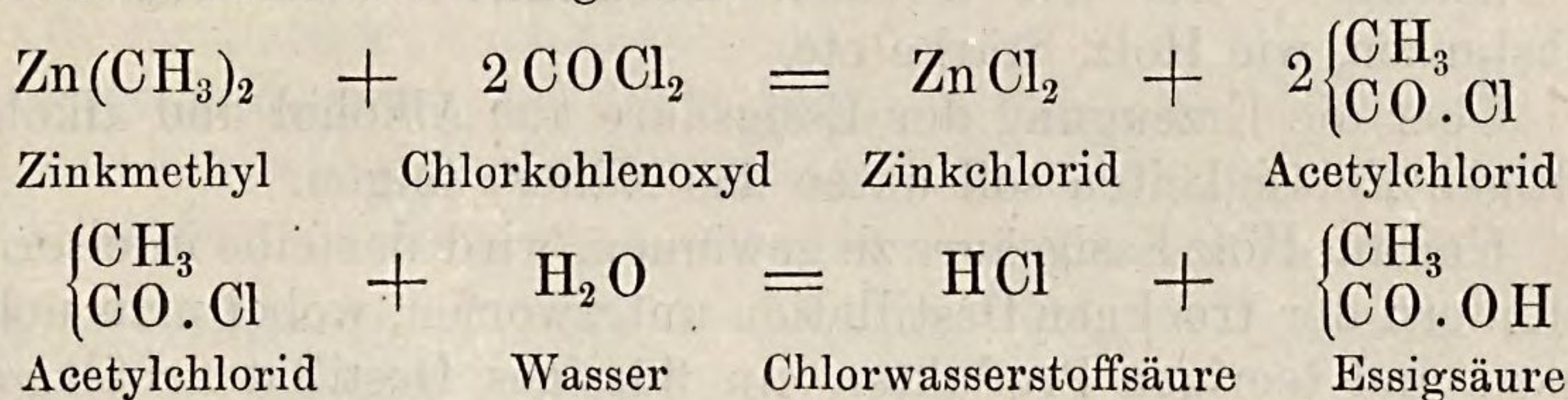


Umgekehrt kann jede fette Säure aus einer Verbindung eines Alkoholradikals mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt gebildet werden.

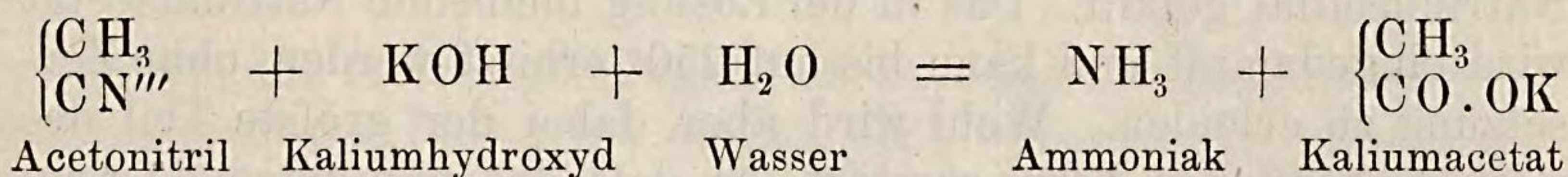
Natriummethyl und Kohlensäureanhydrid verbinden sich direkt zu Natriumacetat:



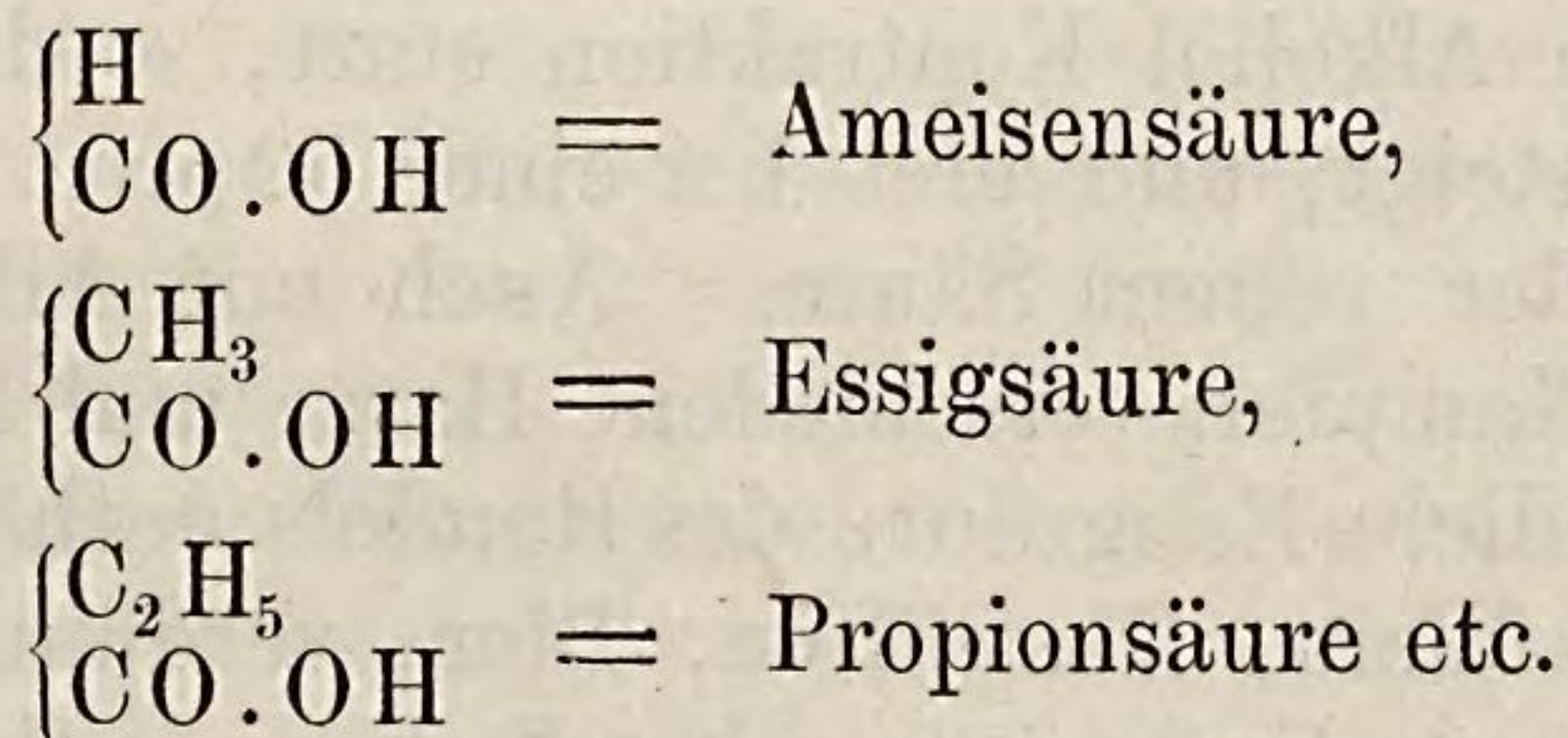
Zinkmethyl gibt durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd Zinkchlorid und Acetylchlorid, welches letztere durch Wasser in Essigsäure und Salzsäure zerlegt wird:



Behandelt man Kaliummethylsulfat mit Kaliumcyanid, so erhält man Acetonitril, welches, mit Kaliumlauge erhitzt, Ammoniak und Kaliumacetat gibt:

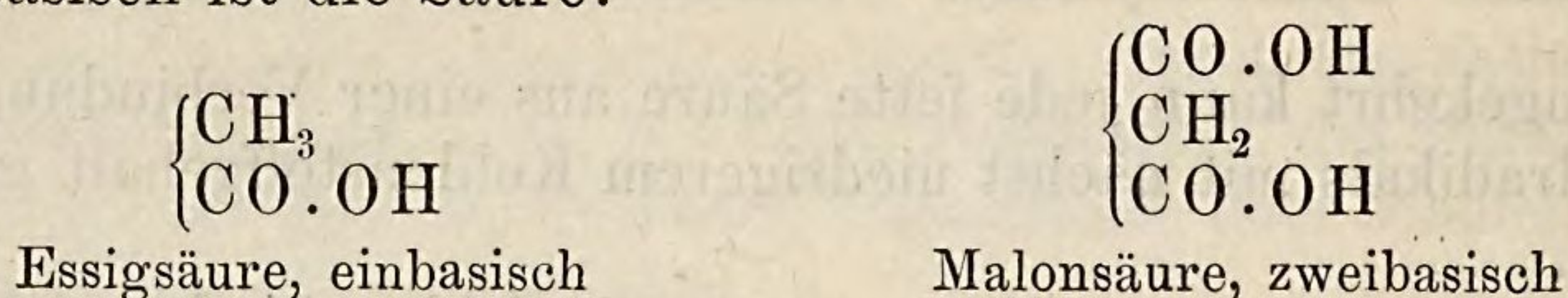


Alle diese Zersetzungs- und Bildungsweisen der fetten Säuren, welche den Übergang von jedem Alkohol oder von der ihm zugehörigen Säure zu dem Alkohol und der Säure mit nächst höherem Kohlenstoffgehalt und allen abgeleiteten Verbindungen, sowie umgekehrt, ermöglichen, zeigen unzweideutig, daß die Säuren Karbonyl, CO, und ein Alkoholradikal als nähere Bestandteile enthalten:



Alle diese Säuren betrachtet man daher als Verbindungen der Alkoholradikale (des H bei Ameisensäure) mit der einwertigen Gruppe CO.OH oder CO₂H, Karboxyl genannt. Durch die

Anzahl der in ihnen enthaltenen Karboxylgruppen wird ihre Basizität bestimmt, d. h. so oft dieselbe in einem Molekül vorhanden, so vielbasisch ist die Säure:



Essigsäure, $\text{H.C}_2\text{H}_3\text{O}_2 = \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO.OH} \end{Bmatrix}$, kommt in Form essig-saurer Salze in Pflanzensäften, namentlich im Saft mancher Bäume (Eiche, Buche, Esche) vor, ebenso ist sie in tierischen Flüssigkeiten wie im Schweiß und in der Fleischflüssigkeit des Menschen gefunden worden. Sie bildet sich, wie erwähnt, durch Oxydation des Alkohols und kann außerdem auf mannigfache Weise entstehen, so namentlich bei der trocknen Destillation vieler organischer Substanzen, wie Holz, Stärke etc.

Über die Erzeugung der Essigsäure aus Alkohol und alkoholhaltigen Flüssigkeiten soll unten das Nähere folgen.

Um aus Holz Essigsäure zu gewinnen, wird dasselbe in eisernen Cylindern der trocknen Destillation unterworfen, wobei man neben Gasen und teerigen Produkten ein flüssiges Destillat erhält, das anfänglich viel Methylalkohol, später Essigsäure enthält. Die beiden Körper werden durch Destillation getrennt, der Holzessig mit Kalk neutralisiert und die Lösung des Calciumacetats mit Natriumsulfat gefällt. Das in der Lösung bleibende Natriumacetat wird eingedampft und kann bis auf 250° erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden. Wohl wird aber dabei der größte Teil des noch vorhandenen Teers zerstört, so daß das nun folgende Auslaugen mit Wasser farbloses Natriumacetat liefert. Letzteres mit Schwefelsäure destilliert, gibt im Destillat Essigsäure.

Reine Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 119° siedet, das V.-G. 1,06 hat und bei 17° zu weißen Krystallblättern erstarrt, weshalb man die konzentrierte Essigsäure auch Eisessig nennt. Sie riecht stechend, schmeckt stark sauer, ist sehr ätzend und zerstört die Haut. Beim Vermischen mit Wasser findet wie beim Alkohol Kontraktion statt, so daß zunächst das Volumgewicht steigt, und erst bei einer 50proz. Essigsäure sinkt es unter das der reinen Säure. Auch mit Alkohol mischt sie sich. Sie löst Kampfer, verschiedene Harze und ätherische Öle.

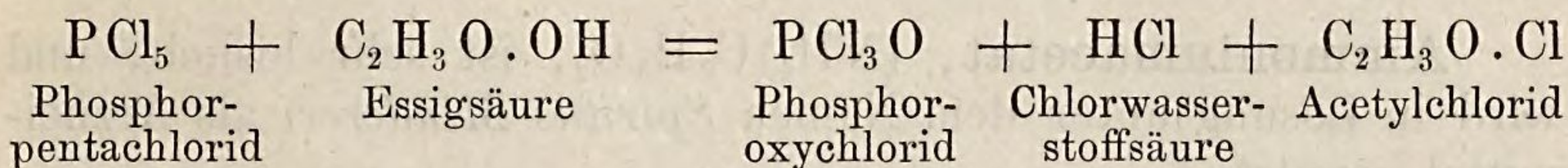
Die gewöhnliche Essigsäure des Handels enthält gegen 50 Proz. Säure; die aus Wein, Obstsäften, Bier, verdünntem Branntwein erzeugte verdünnte Essigsäure, der Essig, enthält häufig nicht mehr als 2 bis 3 Proz., selten 10 Proz. (Doppelessig oder Essigspirit) Säure, außerdem natürlich aber noch die übrigen Bestandteile der Muttersubstanz, sowie häufig auch noch etwas unver-

änderten Alkohol, welcher Umstand Ursache ist, daß diesen Essigsorten ihres angenehmen Geschmacks wegen bei der Anwendung zum Würzen der Speisen der Vorzug gegeben wird vor derjenigen, welche man durch Zusatz von Wasser zu reiner Essigsäure erhält, etwa solcher, welche man durch trockne Destillation von Holz gewinnen würde.

Die Prüfung des Essigs auf seinen Gehalt an Essigsäure geschieht am zweckmäßigsten nach dem acidimetrischen Verfahren (vergl. S. 353 u. Ch.). Mitunter wird der Essig mit stärkeren Säuren, namentlich mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Weinsäure oder mit scharfen Pflanzenstoffen (Pfeffer, Senf, Bertramswurzel etc.) verfälscht. Erstere sind auf analytischem Wege ohne Schwierigkeiten auszumitteln, letztere erkennt man daran, daß der mit Natriumkarbonat genau neutralisierte Essig, wenn er rein ist, einen mild salzigen, wenn er dagegen scharfe Pflanzenstoffe enthält, einen brennend aromatischen Geschmack zeigt.

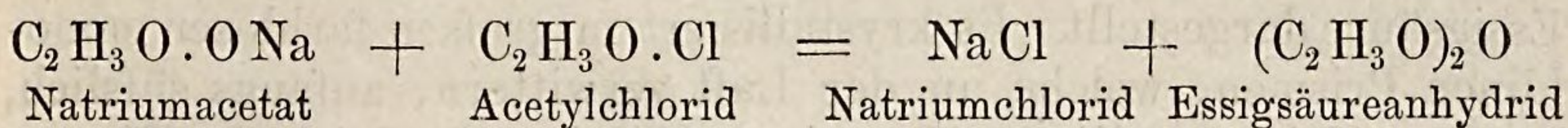
Außer zu Zwecken der Haushaltung findet mehr oder weniger verdünnte Essigsäure in der Kattundruckfärberei, zur Darstellung von Farbstoffen, in der Pharmazie und Photographie Anwendung.

Acetylchlorid, $C_2H_3O.Cl$, entsteht, wenn die Chloride des Phosphors auf Essigsäure einwirken:



Es ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 55° siedet, stechend riecht und an der Luft stark raucht. Mit Wasser setzt es sich in Essigsäure und Salzsäure um. Ähnlich verhalten sich das Acetylbromid und -jodid.

Essigsäureanhydrid, $(C_2H_3O)_2O$, wird erhalten, wenn man Acetylchlorid auf wasserfreies Natriumacetat einwirken läßt:



Das Essigsäureanhydrid ist eine farblose Flüssigkeit, welche stechend riecht und bei 138° siedet. Es mischt sich nicht mit Wasser, sondern sinkt darin unter, zersetzt sich aber damit, besonders schnell beim Kochen, in Essigsäure. Mit Basen verbindet es sich nicht, ist daher ebensowenig, wie die anorganischen Anhydride, eine Säure. Mit Baryumperoxyd unter guter Abkühlung zusammengebracht bildet es **Acetylperoxyd**, $(C_2H_3O)_2O_2$, eine dicke ölige Flüssigkeit, welche dem Wasserstoffperoxyd ähnlich stark oxydierend wirkt und sich beim Erhitzen unter heftiger Explosion zersetzt.

Acetate oder **essigsaure Salze**, $M'C_2H_3O_2$. Man stellt die Acetate mit wenigen Ausnahmen durch Auflösen der Hydroxyde oder Karbonate der Metalle in der verdünnten Säure dar. Die normalen Acetate sind sämtlich in Wasser löslich, die meisten sogar sehr leicht. Ausser dem Normalsalz gibt es bei mehreren Metallen noch basische Salze, welche theils in Wasser löslich sind, theils unlöslich. Die Acetate lassen sich leicht daran erkennen, daß sie mit Schwefelsäure oder mit einem Gemenge von ungefähr gleichen Volumtheilen Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, im ersteren Falle Essigsäure, im letzteren Essigäther entwickeln, welche beide an ihrem Geruch kenntlich sind.

Natriumacetat, $NaC_2H_3O_2 \cdot 3 \text{ aq.}$, krystallisiert aus der gesättigten, warmen Lösung in großen monoklinen Prismen, welche an trockner Luft nur wenig verwittern und sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Kaliumacetat, $KC_2H_3O_2$, ist äußerst leicht in Wasser löslich, so daß es schwierig krystallisiert und an der Luft zerfließt. Auch in Alkohol ist das Salz löslich. Auf 300° erhitzt, schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer blätterig krystallinischen Masse erstarrt. Es wird in Lösung als *Liquor Kali acetici* als Arzneimittel benutzt.

Ammoniumacetat, $(NH_4)C_2H_3O_2$, ist sehr löslich, und wird in Lösung unter dem Namen *Spiritus Mindereri* als Arzneimittel benutzt.

Aluminiumacetat wird durch doppelte Zersetzung aus Aluminiumsulfat (Alaun) und Bleiacetat erhalten und in der Färberei und Zeugdruckerei als Beizmittel angewandt. In ähnlicher Weise bereitet und verwendet man auch Ferro- und Ferriacetat.

Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3 \text{ aq.}$, im Handel Bleizucker genannt, wird im großen durch Auflösen von Bleioxyd in Essig oder Essigsäure dargestellt. Es krystallisiert in großen farblosen monoklinen Prismen, welche an der Luft verwittern, anfangs süßlich, später widrig metallisch schmecken. Es ist sehr leicht in Wasser ($\frac{60}{100}$) und auch in Alkohol ($\frac{12}{100}$) löslich und ist sehr giftig. Die wässrige Lösung von Bleizucker löst beim Erwärmen oder beim Digerieren und zeitweisen Schütteln viel gepulvertes Bleioxyd auf und durch Vermischung mit Alkohol scheiden sich aus dieser Auflösung je nach der Menge des aufgelösten Bleioxydes basische Salze von der Zusammensetzung $Pb \begin{Bmatrix} OH \\ C_2H_3O_2 \end{Bmatrix}$ ($\frac{1}{2}$ Acetat) oder $Pb_3 \begin{Bmatrix} O \\ (C_2H_3O_2)_2 \end{Bmatrix}$ ($\frac{1}{3}$ Anhydroacetat) ab. Die wässrige Lösung der letzteren Salze führt den Namen Bleiessig und wird in der

Medizin unter dem Namen Bleiwasser, Goulardsches Wasser, als äußerliches Heilmittel angewendet. Kohlensäureanhydrid fällt aus der Lösung basisches Bleikarbonat (vgl. u. Ch. S. 436).

Kupferacetat, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{aq.}$, wird durch Auflösen von Kupferoxyd oder gewöhnlichem Grünspan in Essigsäure und Abdampfen zur Krystallisation in dunkelgrünen, rhombischen Prismen erhalten. Er führt im Handel den unpassenden Namen destillierter Grünspan. Der gewöhnliche Grünspan des Handels besteht aus verschiedenen basischen Kupferacetaten, hauptsächlich aus $\frac{1}{2}$ und $\frac{2}{3}$ essigsaurem Kupfer. Er wird im großen bereitet, indem Kupferplatten unter Luftzutritt mit Essigsäure oder sauren Weintrestern in Berührung gebracht werden. Das Kupfer oxydiert sich und das Oxyd verbindet sich mit der Essigsäure zu Grünspan, der die Platten allmählich in Gestalt einer dicken Kruste überzieht, die man von Zeit zu Zeit abklopft. Man benutzt den Grünspan als Malerfarbe, Heilmittel und zur Darstellung grüner Farben. Eine der wichtigsten dieser Farben ist das Schweinfurter Grün, ein Doppelsalz von Kupferarsenit und Kupferacetat, $\text{Cu}_2 \left\{ \begin{matrix} (\text{AsO}_2)_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \end{matrix} \right\}$, das man durch Vermischen der kochenden Lösung gleicher Teile arseniger Säure und krystallisiertem Grünspan erhält. Der anfangs milchfarbige Niederschlag nimmt beim Stehen in der Flüssigkeit eine schöne grüne Farbe an. Die Farbe ist sehr giftig und darf deshalb nicht als Anstrich zu Spielwaren, Wänden, Tapeten, Fensterrouleaus, Fliegengitter u. s. w. gebraucht werden.

Silberacetat, $\text{Ag C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, gehört zu den schwerer löslichen Acetaten; es fällt beim Vermischen der konzentrierten wässerigen Lösungen von Silbernitrat und Natriumacetat krystallinisch nieder und krystallisiert aus heißer Lösung in glänzenden Nadeln.

Äthylacetat oder **Essigäther**, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, entsteht bei der Destillation eines Gemisches von Äthylalkohol, Kaliumacetat und Schwefelsäure. Der Essigäther ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 74° siedet und einen sehr angenehmen erfrischenden Geruch hat. Es ist im Weinessig enthalten, dem es seinen angenehmen Geruch mitteilt und wird mit dem dreifachen Gewicht Alkohol vermischt unter dem Namen *Spiritus acetico aethereus* in der Medizin und zur Darstellung von Fruchtenessenzen benutzt.

Fruchtenessenzen. Die zusammengesetzten Äther des Äthylalkohols und anderer Alkohole besitzen angenehme, liebliche Gerüche, welche an die Gerüche vieler Früchte erinnern und eine weitere Untersuchung hat dargethan, daß das Aroma solcher Früchte in der That von geringen Mengen der einen oder anderen jener zusammengesetzten Ätherarten herührt. Man benutzt deshalb diese Verbindungen theils für sich in reinem Zustande, theils in Alkohol gelöst, theils zu zweien und mehreren, sowie mit anderen Substanzen vermischt unter dem Namen Fruchtenessenzen in

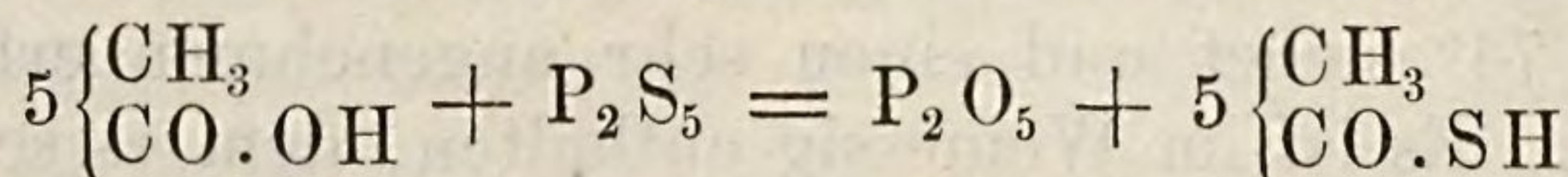
der Parfümerie, zum Aromatisieren von Konfitüren und zur Bereitung limonadeartiger Getränke und Liköre. Wir geben in nachstehendem die Zusammensetzung einiger solcher Fruchtesenzen:

N a m e der Fruchtessenz	Bestandteile in ccm, welche auf je 100 ccm Alkohol von 90 Proz. Tralles zugesetzt werden																	
	Aldehyd	Äthylformiat	Amylalkohol	Äthylvalerat	Amylvalerat	Äthylbutyrat	Amylbutyrat	Chloroform	Zitronenöl	Äthylacetat	Amylacetat	Glycerin	Äthylenäthylat	Methylsalicylat	Salpeteräther	In kaltgesätt. alkoholisch. Lösung		
																Bernsteins.	Kleesäure	Weinsäure
Äpfel	2	—	—	—	10	—	—	1	—	1	—	4	—	—	1	—	1	—
Ananas	1	—	—	—	—	5	10	1	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—
Aprikosen.	—	—	2	5	—	10	1	1	—	—	—	4	1	—	—	—	—	1
Birnen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5	10	10	—	—	—	—	—	—
Zitronen	2	—	—	—	—	—	—	1	10	10	—	5	—	—	1	1	—	10
Erdbeeren	—	1	—	—	—	5	2	—	—	5	3	2	—	1	1	—	—	—

§. 20. Thiosäuren und Thioanhydride.

Diese Körper stehen in derselben Beziehung zu den Säuren und Säureanhydriden, wie die Mercaptane und Thioäther zu den Alkoholen und Äthern.

Thiacetsäure, $\text{H.C}_2\text{H}_3\text{OS}$ oder $\left\{ \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO.SH} \end{smallmatrix} \right.$, erhält man bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäure:



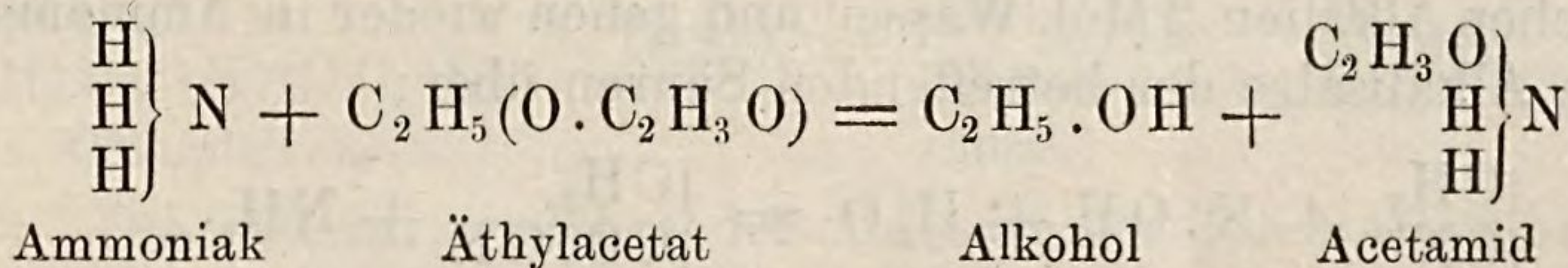
Es ist eine farblose, bei 93° siedende Flüssigkeit von eigentümlichem, gleichzeitig an Schwefelwasserstoff und Essigsäure erinnerndem Geruch. Sie ist in Wasser löslich und erzeugt lösliche, krystallisierende Salze, welche jedoch zum Teil unbeständig sind und sich unter Ausscheidung von Schwefelmetall leicht zersetzen.

Thiacetsäureanhydrid oder **Acetylsulfid**, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}$, erhält man durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Essigsäureanhydrid als eine farblose, bei 121° siedende Flüssigkeit.

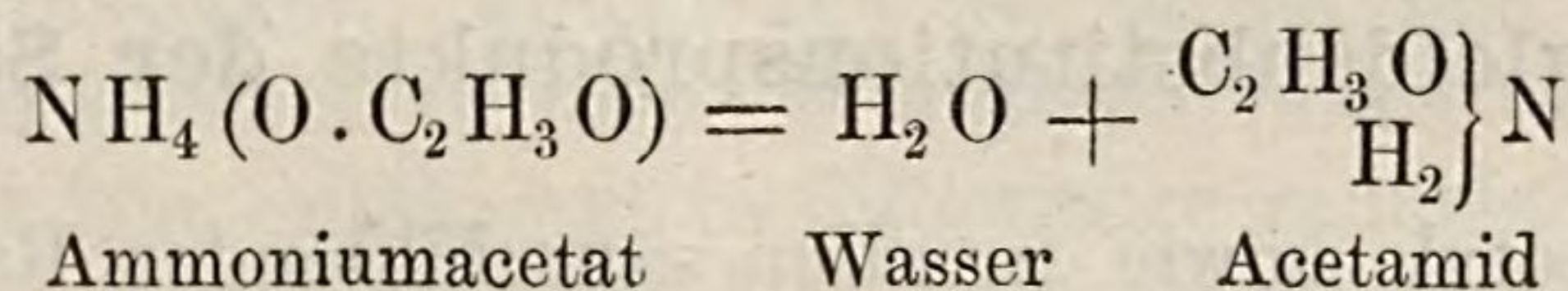
§. 21. Amide und Nitrile.

Sowie die Alkoholradikale den Wasserstoff im Ammoniak zu substituieren fähig sind, so lassen sich auch die säurebildenden Radikale in das Molekül des Ammoniaks übertragen und liefern so Verbindungen, die man als Amide bezeichnet. Je nachdem im Ammoniak ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff substituiert sind, unterscheidet man primäre, sekundäre und tertiäre Amide. Die primären Amide werden durch Einwirkung der Säureradikale, Säureanhydride oder Säureäther auf Ammoniak dargestellt. Die sekundären und tertiären Amide lassen sich nach dieser Methode nicht gewinnen; die Säurechloride wirken nicht auf die primären Amide ein. Sie entstehen aber durch Erhitzen der Cyanide der Alkoholradikale (der Nitrile) mit den Säuren oder Säureanhydriden auf 200°. Von den hierher gehörigen Verbindungen sind jedoch weit weniger bekannt, als von den Substitutionsprodukten des Ammoniaks durch Alkoholradikale.

Acetamid, $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{N}$, bildet sich, wenn man Äthylacetat mit Ammoniak behandelt:

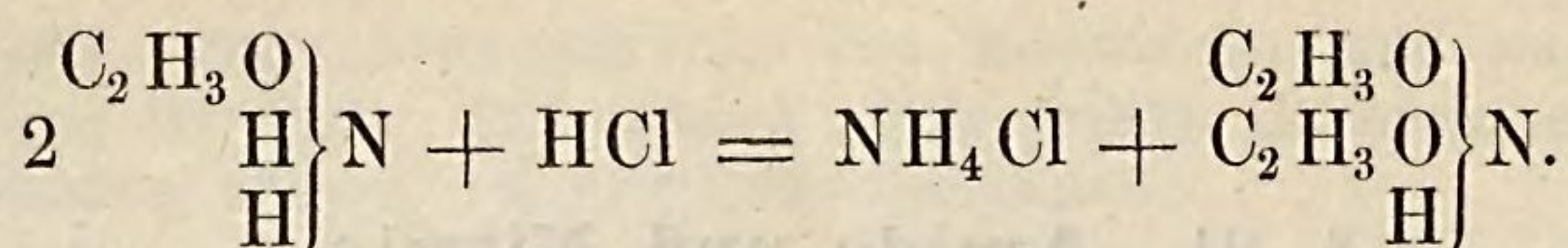


oder wenn man Ammoniumacetat erhitzt, wobei ein Molekül Wasser abgeschieden wird:

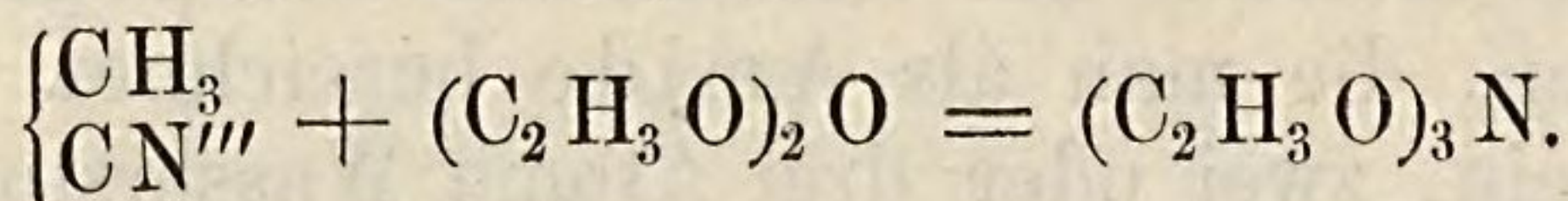


Das Acetamid ist eine weiße, krystallinische Substanz, welche bei 78° schmilzt und bei 222° siedet. In Wasser und Alkohol löst es sich sehr leicht. Mit Säuren verbindet es sich dem Ammoniak ähnlich zu salzartigen Verbindungen; es läßt sich aber in ihm auch ein Atom Wasserstoff durch Metalle ersetzen, und es verhält sich daher auch wie eine schwache Säure.

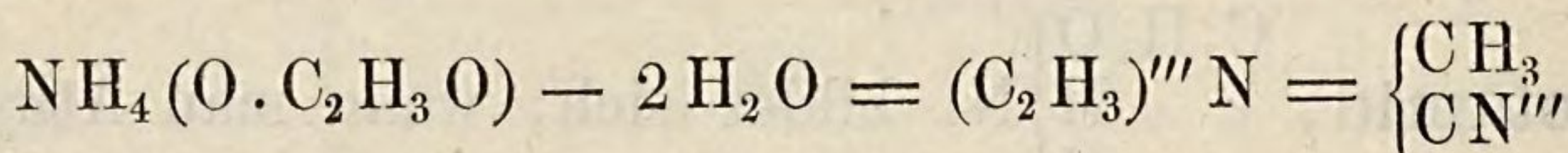
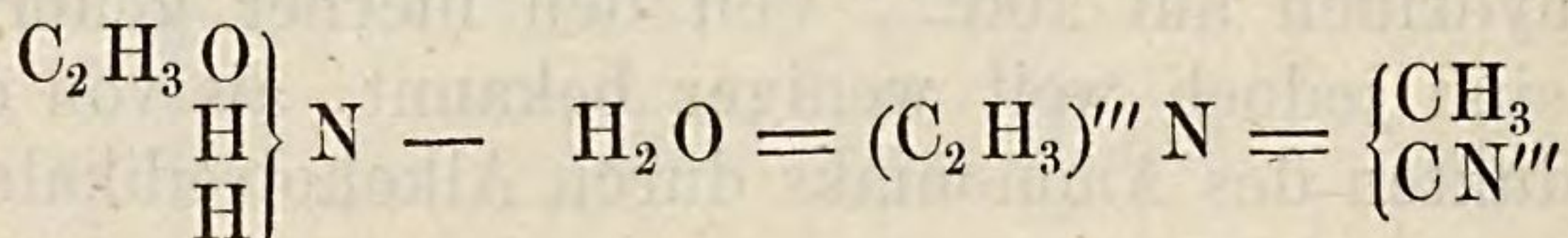
Diacetamid, $\begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{H} \end{matrix} \bigg\} \text{N}$, erhält man beim Erhitzen von Acetamid in trockenem Chlorwasserstoffgas in farblosen, leicht löslichen Krystallnadeln:



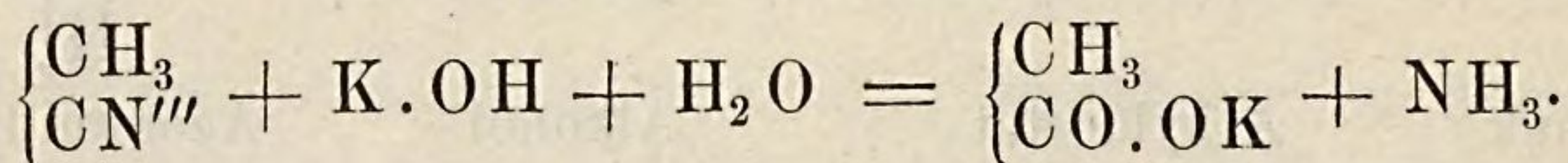
Triacetamid, $\left\{ \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array} \right\} \text{N}$, erhält man durch Erhitzen von Acetonitril mit Essigsäureanhydrid:



Erhitzt man die Amide (oder die Ammoniumsalze der entsprechenden Säuren) mit wasserentziehenden Substanzen, so entstehen die sogenannten Nitrile der betreffenden Säuren, welche identisch sind mit den Cyanverbindungen der Alkoholradikale mit nächst niedrigerem Kohlenstoffgehalt. So verwandeln sich die Acetamide (oder das Ammoniumacetat) mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt unter Verlust von Wasser in Acetonitril (Methylcyanid):

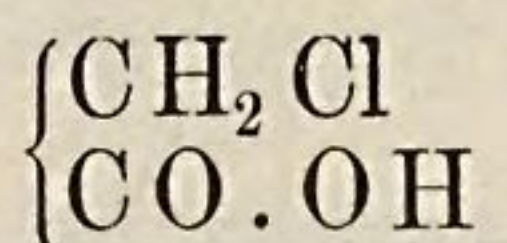


Die Nitrile absorbieren bei der Behandlung mit kochenden kaustischen Alkalien 2 Mol. Wasser und gehen wieder in Ammoniak und die Alkalisalze der betreffenden Säuren über:

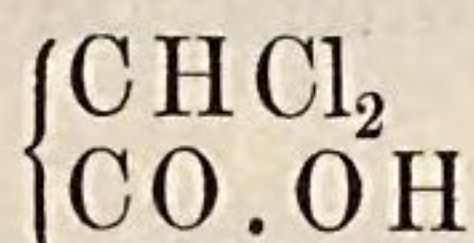


§. 22. Haloidsubstitutionsprodukte der Säuren.

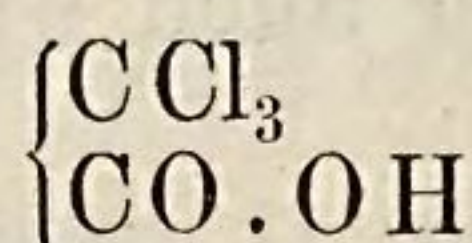
In dem Acetyl, sowie in allen säurebildenden Radikalen der mit Essigsäure homologen Säuren läßt sich der Wasserstoff ganz oder teilweise durch Halogene ersetzen, wodurch neue einwertige Säureradikale entstehen, welche in ihrem chemischen Verhalten im allgemeinen mit den ursprünglichen Radikalen übereinstimmen. So entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf kochende Essigsäure je nach der Dauer der Einwirkung:



Monochlor-



Dichlor-



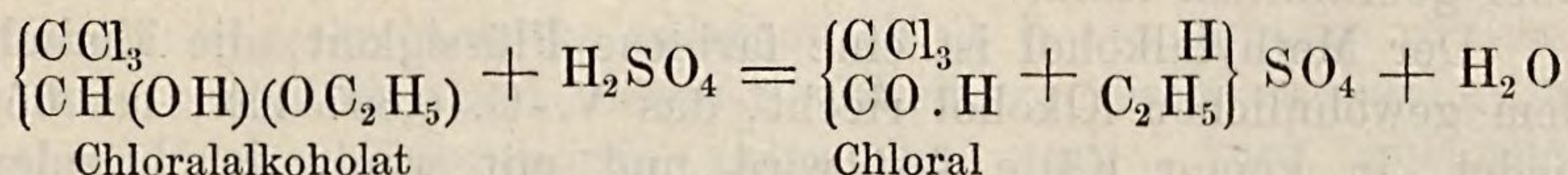
Trichloressigsäure

Chloressigsäuren. Monochlor- und Trichloressigsäure sind feste krystallinische Körper; erstere schmilzt bei 62°

und siedet bei 186°, letztere schmilzt bei 52° und siedet bei 200°. Die Dichloressigsäure ist flüssig und siedet bei 191°. Diese drei Verbindungen sind starke Säuren und bilden wie Essigsäure Salze, Äther u. s. w. In den wässerigen Lösungen dieser Säuren und ihrer Salze entsteht auf Zusatz einer Silbersalzlösung kein Niederschlag, was eben als Beweis dient, daß das Chlor im Radikal enthalten ist. Mit einer Flüssigkeit, in der sich Wasserstoff entwickelt, z. B. mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht, gehen die gechlorten Essigsäuren wieder in gewöhnliche Essigsäure über.

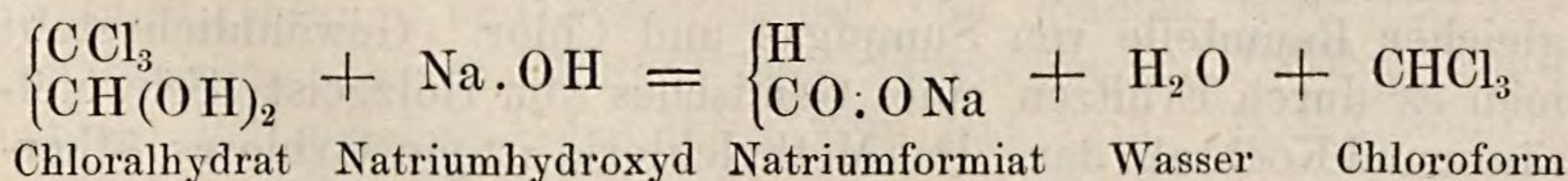
Ganz ähnlich, wie die Chloressigsäuren, verhalten sich die Brom- und Jodessigsäuren.

Chloral, $C_2Cl_3O.H = \begin{Bmatrix} CCl_3 \\ CO.H \end{Bmatrix}$, wird dargestellt durch Sättigen von absolutem Alkohol mit trockenem Chlor, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Die erhaltene sirupdicke Flüssigkeit wird mit dem gleichen Gewicht Schwefelsäure in kleinen Anteilen versetzt und in einer mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbundenen Retorte zum Sieden erhitzt, um Salzsäure und Äthylchlorid auszutreiben. Wenn so beide beseitigt sind, wird das Chloral mit eingesenktem Thermometer abdestilliert und das bei 94° Übergegangene durch Rektifikation gereinigt. Es entsteht zuerst Chloralalkoholat, welches durch Schwefelsäure zersetzt wird:



Das Chloral, welches der Aldehyd der Trichloressigsäure ist, geht durch Oxydation in diese Säure über. Es ist eine farblose, leicht bewegliche, sich fettig anfühlende, durchdringend unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 94° siedet und sich dem Acetaldehyd sehr ähnlich verhält. Wie dieser bildet es eine feste Verbindung mit Ammoniak, welche Silbersalze reduziert, und verbindet sich mit sauren Sulfiten der Alkalimetalle zu krystallisierten Verbindungen. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischt es sich in jedem Verhältnisse, verbindet sich beim Schütteln mit wenig Wasser damit zu dem sogenannten

Chloralhydrat, $C_2Cl_3(OH)_2.H$. Dasselbe bildet weißse Krystalle, schmilzt bei 45° und siedet bei 98°. In Wasser ist es leicht löslich. Durch Schwefelsäure wird es in Chloral und Wasser zersetzt. Alkalien verwandeln es in Chloroform und ein Salz der Ameisensäure:



Das Chloralhydrat wird in der Medizin als schlafmachendes Mittel angewendet. Das zu diesem Zwecke verwendete käufliche Chloralhydrat soll sich in Wasser klar lösen und auf Zusatz von Schwefelsäure Chloral ohne Bräunung abscheiden. Die wässrige Lösung muß neutral reagieren und auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat sich nicht trüben.

2. Verbindungen mit einem Atom Kohlenstoff (Methylverbindungen).

§. 23. Methylalkohol, CH_4O oder $\text{CH}_3\cdot\text{OH}$, bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und wird deshalb auch Holzgeist genannt. Man erhält denselben, wie schon S. 46 erwähnt wurde, als Nebenprodukt bei Gewinnung der Essigsäure aus dem wässerigen Destillationsprodukte des Holzes, indem man dasselbe mit Kalk neutralisiert und destilliert. Das Destillat, der käufliche Holzgeist, wird mit geschmolzenem Calciumchlorid im Wasserbade eingedampft, wobei alle anderen Verunreinigungen entweichen und der Methylalkohol, mit Calciumchlorid verbunden, in der Retorte zurückbleibt. Man setzt Wasser zu, destilliert abermals und rektifiziert den so gewonnenen wasserhaltigen Alkohol über gebranntem Kalk.

Der Methylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit, die ähnlich dem gewöhnlichen Alkohol riecht, das V.-G. 0,807 hat, bei 65° siedet, in keiner Kälte fest wird und mit wenig leuchtender Flamme brennt. Mit Wasser, Alkohol und Äther mischt sich der Methylalkohol in allen Verhältnissen, löst gleich dem Alkohol Harz, flüchtige Öle und viele andere Körper und kann statt dessen als Brennmaterial und Lösungsmittel verwendet werden. Mit Calciumchlorid bildet er eine Verbindung $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_4\text{O}$, welche selbst bei 100° noch nicht zerlegt wird. Unter der Einwirkung oxydierender Agenzien geht er in Ameisensäure über.—Er dient als Ersatz des Alkohols und zur Fabrikation mehrerer Anilinfarben.

Methyläther oder Methyloxyd, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, wird in ganz analoger Weise erhalten wie der Äthyläther, nämlich durch Destillation von Methylalkohol mit Schwefelsäure. Er ist ein farbloses, ätherartig riechendes Gas, welches sich bei -21° zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Methylchlorid, CH_3Cl , ist das Hauptprodukt der Einwirkung gleicher Raumteile von Sumpfgas und Chlor. Gewöhnlich stellt man es durch Erhitzen eines Gemisches von Holzgeist, Schwefelsäure und Kochsalz dar. Das Methylchlorid ist ein farbloses, äther-

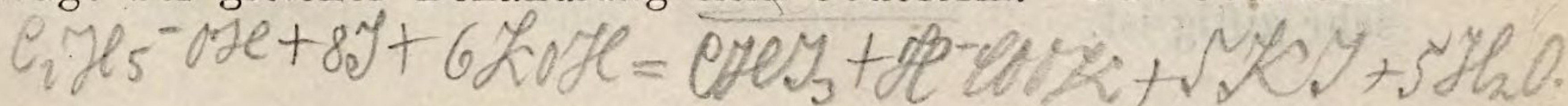
artig riechendes Gas, welches sich bei -23° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Es brennt mit grünesäumter Flamme. — Das Methylchlorid wird zur Fabrikation mehrerer Anilinfarben, sowie als Kälteerzeugungsmittel benutzt.

Methylbromid und Methyljodid sind farblose Flüssigkeiten, die man in ganz analoger Weise erhält wie die entsprechenden Äthylverbindungen. Das Methyljodid erleidet dieselbe Anwendung wie Äthyljodid. *CH₃J.*

Chloroform oder **Trichlormethan**, CHCl_3 , entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas oder Methylchlorid, bei der Destillation des Alkohols, Holzgeistes, essigsaurer Salze mit Chlorkalk, sowie beim Kochen von Chloral mit Natriumlauge (vgl. S. 54). Gewöhnlich stellt man es in der Weise dar, daß man 10 Tle. Chlorkalk in 40 Tln. Wasser aufrührt und 1 Tl. Alkohol zusetzt, wenn die Temperatur 65° ist. Es tritt dann bald eine stürmische Reaktion ein und der größte Teil des Chloroforms destilliert von selbst über; durch Einblasen von Dampf läßt sich dann der Rest übertreiben. Das Destillat wird mit Wasser, dem etwas Sodalösung zugesetzt ist, geschüttelt und über Schwefelsäure destilliert. Das Chloroform ist eine farblose, bewegliche, eigentümlich süßlich ätherisch riechende Flüssigkeit, welche das V.-G. 1,5 hat und bei 63° siedet. Es löst sich sehr wenig in Wasser, reichlich in Alkohol und Äther und ist nur schwer entzündlich. Sein Dampf, eingeatmet, wirkt anästhetisch, d. h. erzeugt eine vorübergehende Gefühl- und Bewußtlosigkeit, weshalb es häufig bei schmerzhaften Operationen gebraucht wird. Auch äußerlich appliziert wirkt es schmerzstillend und wird deshalb in der Medizin als schmerzstillendes Mittel angewandt. Es dient auch als Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, Fette und Harze in den Laboratorien; insbesondere eignet es sich zur raschen Beseitigung von Fettflecken aus Papier, Wäsche und Kleidern.

Das für das Einatmen zur Verwendung kommende Chloroform darf beim Schütteln mit konzentrierter farbloser Schwefelsäure sich nicht bräunen, feuchtes Lackmuspapier nicht röten, mit Silbernitratlösung geschüttelt sich nicht trüben, und darf, wenn man es auf einem Uhrglase, ohne es zu erwärmen oder darauf zu blasen, verdampfen läßt, weder Wasser noch riechende Körper hinterlassen.

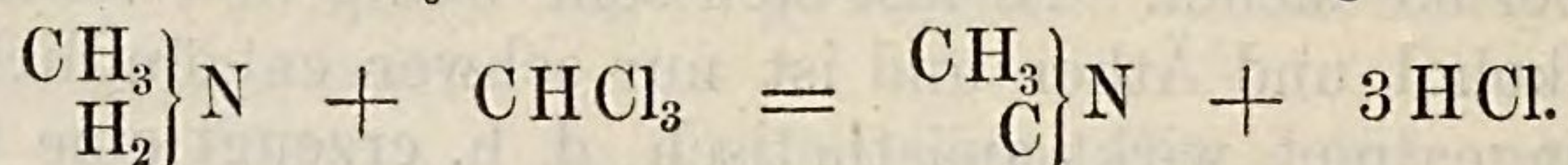
Jodoform oder **Trijodmethan**, CHI_3 , gewinnt man durch allmähliches Eintragen von Jod in eine mit Alkohol vermischte, 60° warme, wässrige Lösung von Natriumkarbonat, worauf es während des Erkaltes sich als gelbes Pulver absetzt. Man benutzt diese Reaktion (Bildung und Ausscheidung von gelbem Jodoform) zur Nachweisung kleiner Mengen von Äthylalkohol. Methylalkohol erzeugt bei gleicher Behandlung kein Jodoform. Das Jodoform



ist ein zitrongelbes, krystallinisches Pulver von safranähnlichem Geruch, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, aus welcher Lösung es in durchscheinenden, stark glänzenden Blättchen krystallisiert, welche bei 119° schmelzen, beim stärkeren Erhitzen unter partieller Zersetzung sublimieren. — Jodoform hat anästhetische Eigenschaften; man gibt es innerlich und wendet es auch als Salbe als Linderungsmittel an.

Methylcyanid. Das Methylcyanid, $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CN} \end{matrix}$ oder $(\text{C}_2\text{H}_3)''' \text{N}$, ist identisch mit dem Acetonitril (s. S. 52). Ausser durch Erhitzen von Ammoniumacetat mit Phosphorsäureanhydrid wird es neben dem isomeren Methylisocyanid aus Methylverbindungen auf analoge Art erhalten, wie das Äthylcyanid aus Äthylverbindungen. Es siedet bei 82° , riecht stark ätherisch und wird von Säuren nicht angegriffen. Mit Kaliumlauge erhitzt, verwandelt es sich unter Ammoniakentwicklung in Essigsäure und mit Wasserstoff verbindet es sich zu Äthylamin.

Methylisocyanid (Methylcarbylamin), $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{NC} \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{C} \end{matrix} \text{N}$, entsteht bei der Einwirkung von Methyljodid auf Silbercyanid oder von Methylamin auf Chloroform bei Gegenwart von Kali:



Es siedet bei 58° und besitzt einen äußerst unangenehmen Geruch. Durch Säuren wird es in Methylamin und Ameisensäure zerlegt, von Alkalien aber nicht angegriffen.

Nitromethylcyanid oder **Nitroacetonitril**, $\text{H}_2\text{C}_2(\text{NO}_2)\text{N} = \begin{matrix} \text{C}(\text{NO}_2)\text{H}_2 \\ \text{CN} \end{matrix}$, bildet die nur in ihren Metallverbindungen, den knallsauren Salzen, bekannte **Knallsäure**.

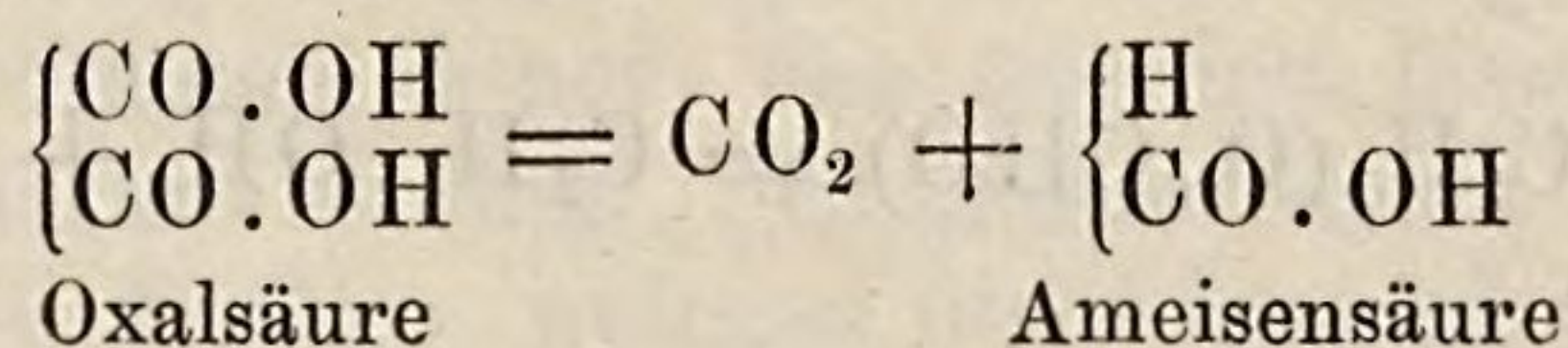
Löst man 1 Tl. Quecksilber in 12 Tln. Salpetersäure und setzt allmählich 12 Tle. Alkohol hinzu, so tritt eine heftige Reaktion ein, welche man durch weiteren Zusatz von Alkohol mäßigt; die Flüssigkeit schwärzt sich erst durch Ausscheiden von Quecksilber, welches aber bald wieder verschwindet und sich als **Quecksilberfulminat** oder **Knallquecksilber**, $\text{HgC}_2(\text{NO}_2)\text{N}$, abscheidet. Daselbe bildet weißse, seideglänzende Nadeln, welche im trocknen Zustande durch einen gelinden Stoß explodieren. Sie werden, mit $\frac{1}{3}$ Salpeter vermengt, als Entzündungsmasse in den Zündhütchen angewandt. Auf ähnliche Weise, wie das Knallquecksilber, wird das **Silberfulminat** oder **Knallsilber**, $\text{Ag}_2\text{C}_2(\text{NO}_2)\text{N}$, erhalten, welches noch weit leichter und heftiger wie dieses explodiert und sehr giftig ist.

Trimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, findet sich in großer Menge in der sogenannten Heringslake, es kommt außerdem in einigen Pflanzen vor, so im Kraute von *Chenopodium Vulvaria*, den Blüten von *Crataegus oxyacantha*, *Pyrus communis* etc. und bildet sich häufig beim Fäulnisprozeß organischer Körper, so z. B. der Hefe. Es ist ein farbloses, nach Heringslake riechendes, in Wasser leicht lösliches Gas.

Arsendimethyl oder **Kakodyl**, $(\text{CH}_3)_2\text{As}$, verhält sich vollkommen wie ein Radikal. Das freie Arsendimethyl, $\left\{ \begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_2\text{As} \\ (\text{CH}_3)_2\text{As} \end{smallmatrix} \right\}$, bildet sich beim Erhitzen von Arsendimethylchlorid mit Zinn als eine bei 170° siedende Flüssigkeit, die sich an der Luft von selbst entzündet. Destilliert man Kaliumacetat mit Arsenigsäureanhydrid, so erhält man eine Flüssigkeit, Alkarsin genannt, welche hauptsächlich aus Arsendimethyloxyd besteht und etwas freies Arsendimethyl enthält, weshalb sie auch selbstentzündlich ist. Dieselbe besitzt wie alle hierher gehörigen flüchtigen Verbindungen einen durchdringenden, höchst unangenehmen Geruch und ist äußerst giftig; vermittelst dieser Reaktion kann man die geringste Menge sowohl von Arsenigsäureanhydrid als auch von Essigsäure nachweisen. Bei langsamer Oxydation verwandelt sich das Alkarsin in Kakodylsäure, $(\text{CH}_3)_2\text{As} \cdot \text{OH}$, welche große Krystalle bildet, geruchlos und nicht giftig ist.

§. 24. **Methylaldehyd**, $\text{CH}_2\text{O} = \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{H} \end{smallmatrix} \right.$, erhält man, wenn man einen mit Methylalkoholdämpfen beladenen Luftstrom über eine glühende Platinspirale leitet. Es bildet ein farbloses Gas, welches einen stechenden, die Augen und Nasen stark reizenden Geruch besitzt. Durch Sauerstoffaufnahme geht es leicht in Ameisensäure über.

Ameisensäure, $\text{H} \cdot \text{CHO}_2 = \left\{ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{smallmatrix} \right.$, findet sich im freien Zustande und in Salzen in der Natur ziemlich verbreitet, wie z. B. in den Ameisen, in den Brennesseln, den Fichtennadeln u. s. w. Außer bei der Oxydation von Methylalkohol entsteht sie auch bei der Oxydation vieler anderer Substanzen, wie Zucker, Stärkemehl u. s. w. Synthetisch erhält man sie bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumhydroxyd. Früher stellte man die Ameisensäure durch Destillation von Waldameisen mit Wasser dar, jetzt besser dadurch, daß man gleiche Teile Oxalsäure und Glycerin mit $\frac{1}{2}$ Tl. Wasser bei höchstens 90° längere Zeit destilliert und einen Liebig'schen Kühler so anbringt, daß das Destillat in den Kolben zurückfließt. Man setzt dann Wasser zu und destilliert wie gewöhnlich. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure:



Um aus der verdünnten Säure, welche man auf die eine oder andere Art erhält, die reine, konzentrierte Säure darzustellen,

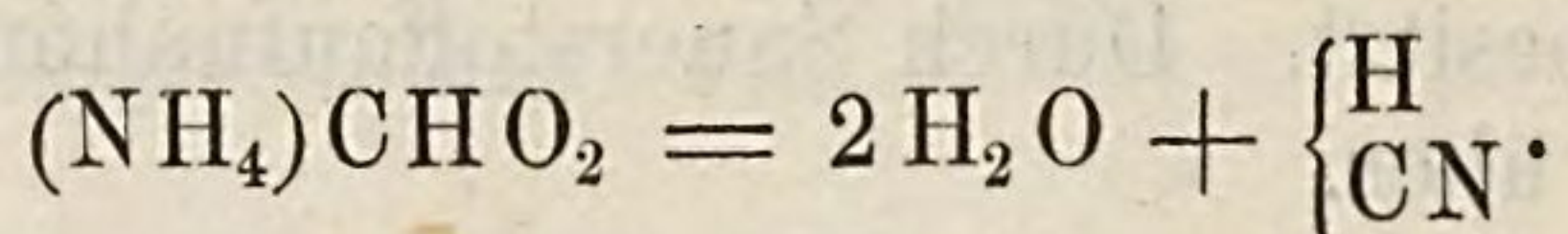
sättigt man dieselbe mit Bleioxyd und erhält beim Eindampfen Bleiformiat, welches man in einer Retorte unter Erwärmen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die Ameisensäure übergeht.

Die Ameisensäure, die stärkste der Fettsäuren, ist eine farblose, stechend und nach Ameisen riechende, stark sauer schmeckende Flüssigkeit, welche bei 0° krystallinisch erstarrt, bei 100° siedet und ein V.-G. von 1,25 besitzt. Auf der Haut erzeugt sie Blasen. Mit Schwefelsäure erwärmt zerfällt sie in Kohlenoxyd und Wasser. Durch oxydierende Substanzen wird sie in Kohlensäureanhydrid und Wasser verwandelt, weshalb sie ein gutes Reduktionsmittel ist (Silbernitrat wird durch dieselbe zu Metall reduziert). Sie ist ein kräftiges antiseptisches Mittel.

Das Anhydrid der Ameisensäure ist nicht bekannt.

Die Formiate oder ameisensauren Salze erhält man durch Auflösen der Metalloxyde in der Säure oder durch doppelte Zersetzung. Sie sind alle in Wasser löslich, die Alkaliformiate zerfließlich. Gegen Schwefelsäure und Silbernitrat verhalten sie sich wie die freie Säure. Mit Schwefelsäure und Weingeist erwärmt, entwickeln sie Äthylformiat, erkennbar an seinem lieblichen Geruch.

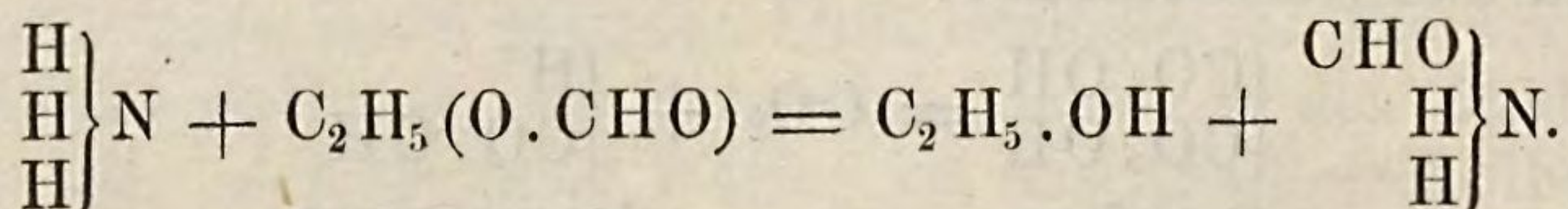
Ammoniumformiat, $(\text{NH}_4)\text{CHO}_2$, ist krystallisierbar; die Krystalle zerfallen beim raschen Erhitzen in Blausäure und Wasser:



Umgekehrt verwandelt sich die Blausäure unter Aufnahme von Wasser leicht in Ameisensäure. Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure, Formonitril, $(\text{CH})''' \text{N}$, d. h. sie steht zu derselben genau in derselben Beziehung, wie das Acetonitril zur Essigsäure.

Äthylformiat oder **Ameisensäure-Äthyläther**, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}_2$, wird durch Destillation von Natriumformiat, Alkohol und Schwefelsäure als eine bei 55° siedende, angenehm nach Rum oder Arrak riechende Flüssigkeit erhalten. Es wird zur Bereitung von Fruchtenessenzen, künstlichem Rum und Arrak verwendet.

Formamid, $\left\{ \begin{array}{c} \text{CHO} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, entsteht durch Erhitzen von Äthylformiat mit trockenem Ammoniakgas:



Es bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 194° siedet und dabei teilweise in Kohlenoxyd und Ammoniak zerfällt.

3. Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff (Propylverbindungen).

§. 25. **Propylalkohol**, $C_3H_7.OH = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2.OH \end{cases}$, bildet sich

bei der Gärung des Zuckers, hauptsächlich beim Gären des in den Weintrestern enthaltenen Zuckers und kann aus der bei der Destillation des Alkohols zuletzt übergehenden Flüssigkeit, welche unter dem Namen Fuselöl bekannt ist, durch fraktionierte Destillation erhalten werden. Er stellt eine angenehm nach Früchten riechende, bei 97° siedende Flüssigkeit von 0,8 V.-G. dar, welche mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, aber nur wenig löslich in mit Calciumchlorid gesättigtem Wasser ist, wodurch er sich vom Äthylalkohol unterscheidet. Bei der Behandlung mit oxydierenden Agenzien liefert er Propylaldehyd und Propionsäure.

§. 26. **Propylaldehyd**, $C_3H_6O = \begin{cases} C_2H_5 \\ CO.H \end{cases}$, isomer mit Aceton, wird durch Oxydation des Propylalkohols oder durch Destillation eines Gemenges von Calciumformiat und Calciumpropionat dargestellt. Es siedet bei 49° und hat einen ähnlichen Geruch wie das Acetaldehyd.

Propionsäure, $H.C_3H_5O_2 = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CO.OH \end{cases}$. Diese Säure findet

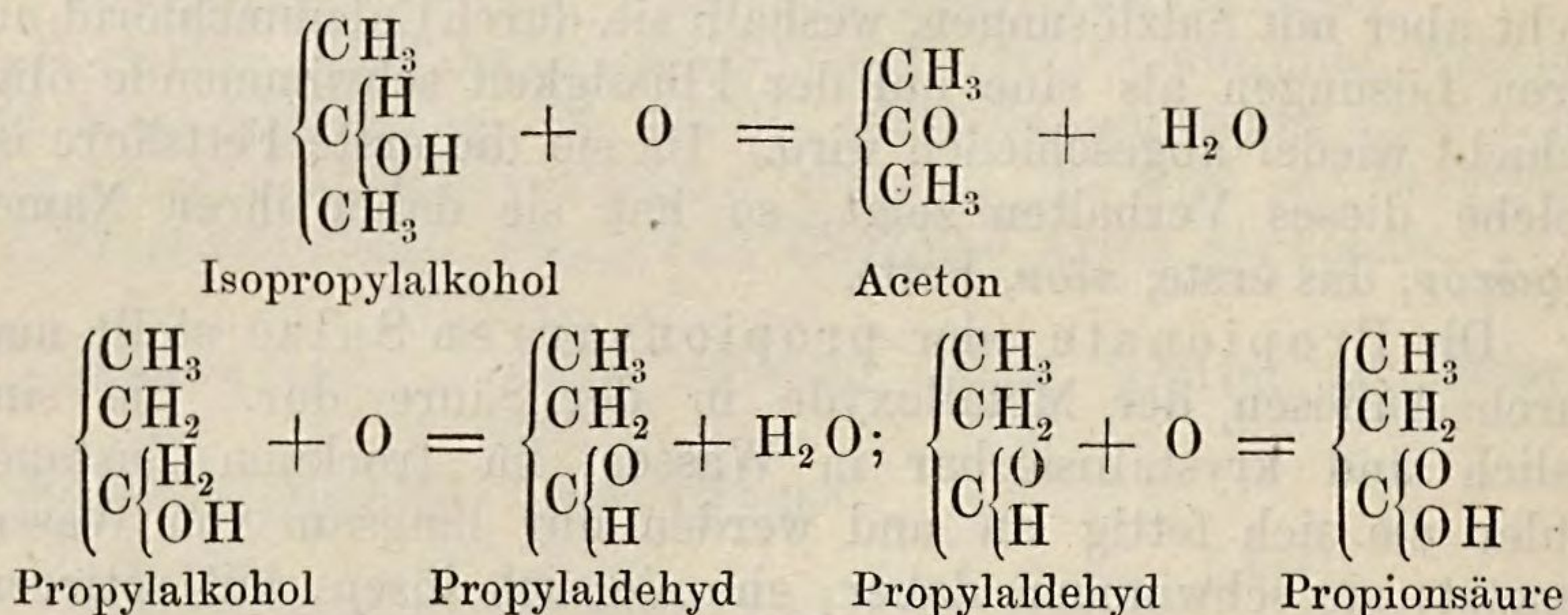
sich neben Essigsäure und anderen fetten Säuren im rohen Holzessig. Gewöhnlich stellt man sie durch Erhitzen von Äthylcyanid (Propionitril) mit Kaliumlauge dar (s. S. 32). Sie ist der Essigsäure sehr ähnlich, ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, nicht aber mit Salzlösungen, weshalb sie durch Calciumchlorid aus ihren Lösungen als eine auf der Flüssigkeit schwimmende ölige Schicht wieder abgeschieden wird. Da sie die erste Fettsäure ist, welche dieses Verhalten zeigt, so hat sie daher ihren Namen ($\pi\rho\omega\tau\omicron\nu$, das erste, $\pi\iota\omicron\nu$, Fett).

Die Propionate oder propionsauren Salze stellt man durch Auflösen der Metalloxyde in der Säure dar. Sie sind löslich und krystallisierbar in Wasser; im trocknen Zustande fühlen sie sich fettig an und werden nur langsam von Wasser benetzt; sie schwimmen daher, ehe sie sich lösen, mit rotirender Bewegung darauf herum. Charakteristisch ist das Bleipropionat, $Pb(C_3H_5O_2)_2$, welches nicht krystallisierbar ist, sondern beim Verdunsten seiner Lösung als gummiartige Masse zurückbleibt.

§. 27. **Isomerieen der Propylverbindungen.** Destilliert man Aceton mit Natriumamalgam und Wasser, so erhält man eine alkoholartige Substanz, welche vollkommen die Zusammensetzung des Propylalkohols hat, aber die Konstitution $\begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{Bmatrix}$ besitzt.

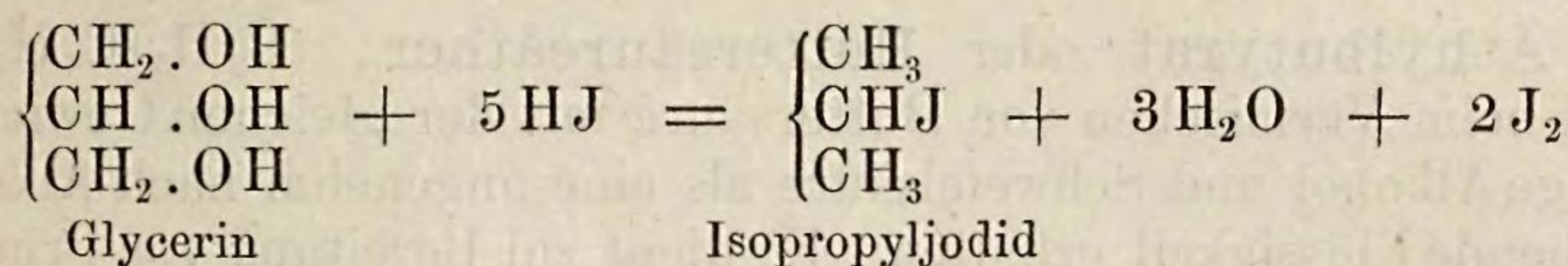
Man nennt diesen Alkohol Isopropylalkohol. Er ist eine farblose, geistig riechende, bei 84° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser, Alkohol und Äther in allen Verhältnissen mischt. Er liefert zusammengesetzte Ätherarten, Äthersäuren, Amine u. s. w., unterscheidet sich aber vom isomeren Propylalkohol und überhaupt allen normalen einwertigen Alkoholen dadurch, daß er bei der Behandlung mit oxydierenden Agenzien keine eigentümliche Säure und auch kein eigentümliches Aldehyd, sondern Aceton liefert. Alkohole der letzteren Art nennt man sekundäre Alkohole (s. S. 15).

Um die Verschiedenheit des Verhaltens der primären und der sekundären Alkohole zu erklären, nimmt man an, daß bei den primären Alkoholen die Hydroxylgruppe OH mit einem am Ende der Kette liegenden Kohlenstoffatome, bei den sekundären mit einem in der Mitte der Kette liegenden, also einem zweiseitig oder sekundär gebundenen Kohlenstoffatome verbunden ist und daß alle Veränderungen an dem mit dem Hydroxyl in Verbindung stehenden Kohlenstoffatome vor sich gehen. Da der Übergang in die Säure in der Substitution von 2 At. H durch 1 At. O besteht, so ist es klar, daß bei den sekundären Alkoholen, welche an dem fraglichen Kohlenstoffatome nur 1 At. H gebunden enthalten, eine derartige Vertretung nicht möglich ist. Nachstehende Gleichungen des Übergangs des Isopropylalkohols in Aceton und jenen des Propylalkohols in Propylaldehyd und Propionsäure geben zu dem Gesagten die Erläuterung:

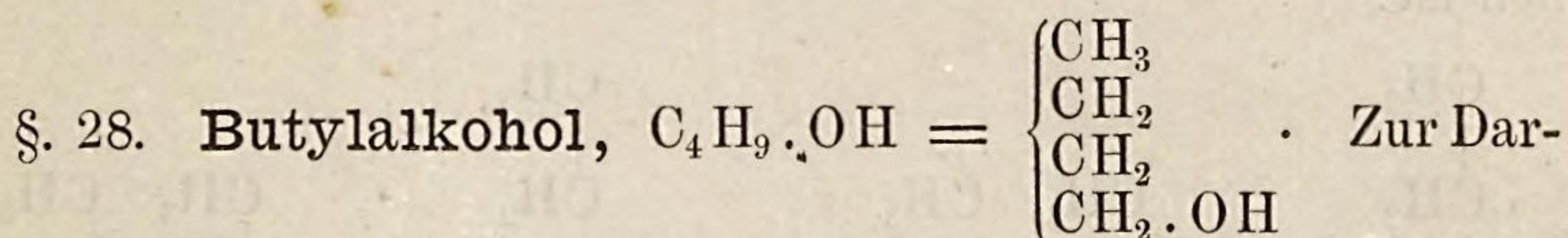


Außer durch Behandlung der Ketone mit Natriumamalgam kann man die sekundären Alkohole durch Reduktion mehrwertiger Alkohole, sowie durch Einwirkung von Haloidsäuren auf die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe erhalten, wobei sekundäre

Chloride u. s. w. gebildet werden. Das Isopropyljodid erhält man durch Erhitzen von Isopropylalkohol oder von Glycerin mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure als eine farblose, schwere Flüssigkeit, welche bei 90° siedet:



4. Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff (Butylverbindungen).



stellung deselben wird der durch Destillation eines Gemisches von Calciumformiat und Calciumbutyrat erhaltene Butyraldehyd in wässriger Lösung mit Natriumamalgam behandelt, der Alkohol dann abdestilliert und erst über geglühter Pottasche und dann durch Erhitzen mit Ätzbaryt getrocknet. Er ist eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit, welche eigentümlich, zum Husten reizend, riecht, bei 117° siedet und bei der Oxydation erst Butyraldehyd und dann Buttersäure liefert.

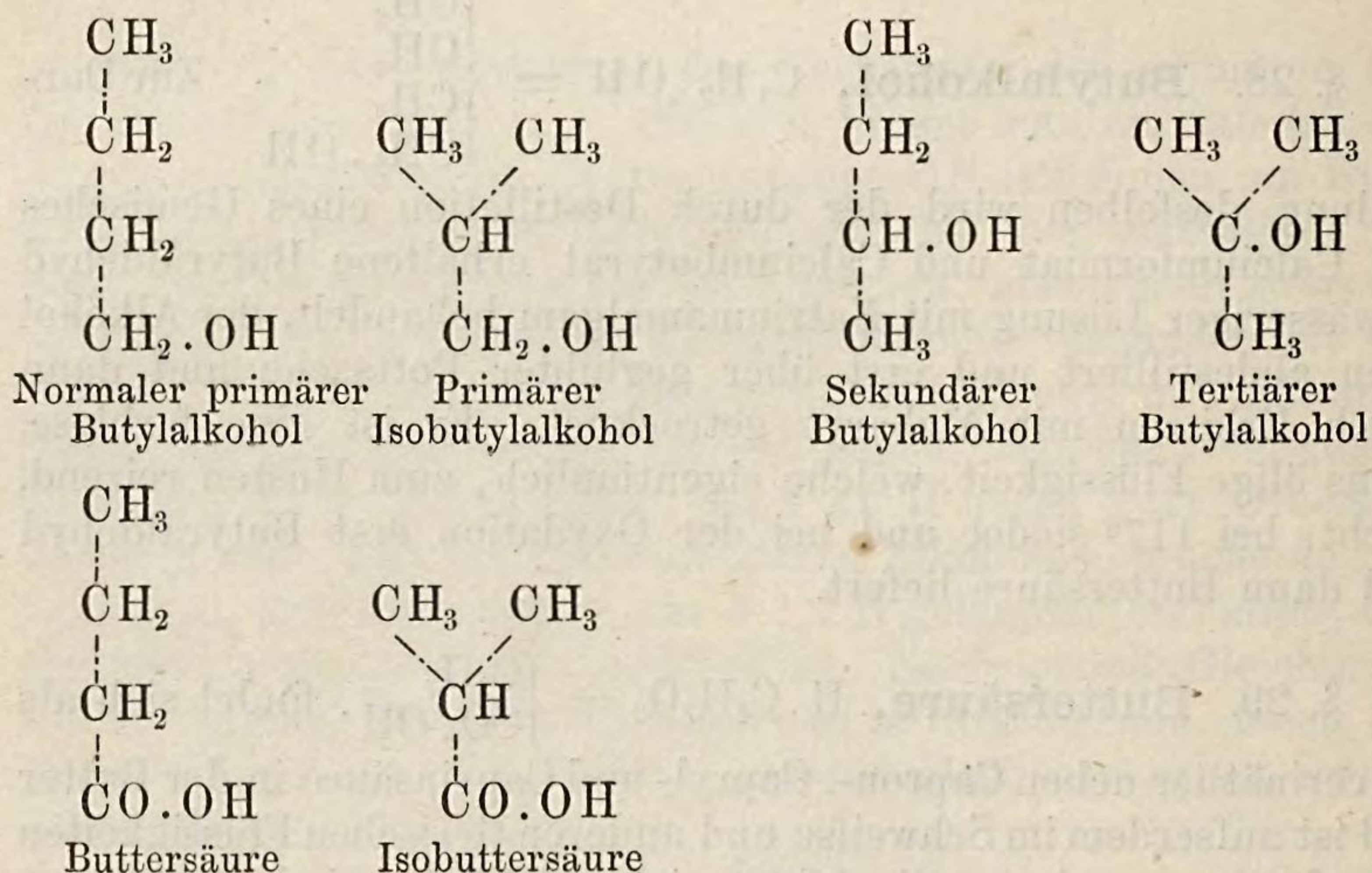
§. 29. Buttersäure, $\text{H.C}_4\text{H}_7\text{O}_2 = \begin{array}{c} \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CO.OH} \end{array} \right.$, findet sich als Glycerinäther neben Capron-, Capryl- und Caprinsäure in der Butter und ist außerdem im Schweiß und anderen tierischen Flüssigkeiten aufgefunden worden. Sie bildet sich reichlich bei der später zu erörternden Buttersäuregärung, die dann sich einleitet, wenn man eine heiss bereitete wässrige Lösung von Rohrzucker mit etwas Weinsäure, faulem Käse und Kreide 5 bis 6 Wochen durch in einer Temperatur von 30° stehen läßt. Man verdünnt dann nach beendigter Buttersäuregärung mit Wasser, fällt den Kalk durch Soda, dampft die Lösung des Natriumbutyrate ein und fügt Schwefelsäure hinzu. Die als Öl sich abscheidende Säure wird durch Destillation gereinigt.

Die Buttersäure ist eine farblose, ölartige, nach ranziger Butter riechende Flüssigkeit vom V.-G. 0,96, welche bei 163° siedet, sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt, aber aus der wässrigen Lösung durch leicht lösliche Salze wieder abgeschieden wird.

Die Butyrate oder buttersauren Salze sind in Wasser löslich, krystallisierbar, im trocknen Zustande geruchlos, im feuchten aber nach ranziger Butter riechend. Die Alkalisalze sind zerfließlich.

Äthylbutyrat oder Buttersäureäther, $(C_2H_5)C_4H_7O_2$, wird beim Vermischen von Buttersäure mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol und Schwefelsäure als eine angenehm nach Ananas riechende Flüssigkeit erhalten. Es dient zur Bereitung von Fruchtessenzen und künstlichem Rum.

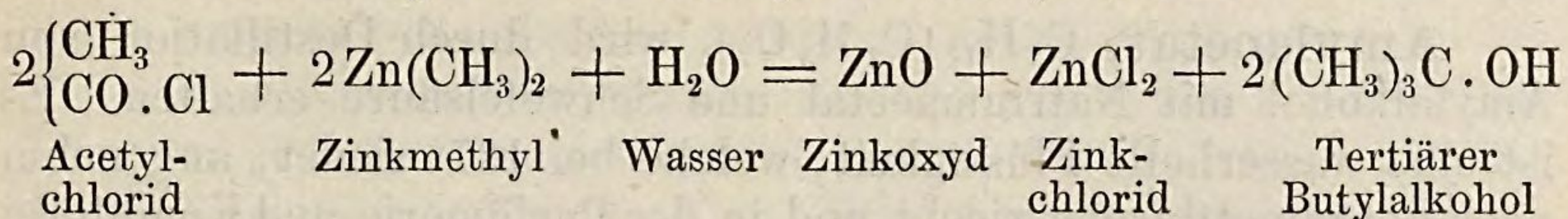
§. 30. Isomerieen der Butylverbindungen. Man kennt mehrere Isomerieen des Butylalkohols und der Buttersäure, deren Konstitution aus nachstehenden aufgelösten Formeln ersichtlich ist:



Der Isobutylalkohol oder Gärungsbutylalkohol, $\begin{Bmatrix} CH(CH_3)_2 \\ CH_2.OH \end{Bmatrix}$, ist ein Bestandteil des Fuselöls der gegorenen Runkelrübenmelasse und läßt sich durch fraktionierte Destillation aus demselben gewinnen. Er bildet eine farblose, fuselartig und zugleich aber weinartig riechende Flüssigkeit, welche bei 109° siedet. Bei der Oxydation liefert er die Isobuttersäure; dieselbe ist der gewöhnlichen Buttersäure sehr ähnlich, riecht aber weniger unangenehm und siedet bei 154° .

Der sekundäre Butylalkohol: $\begin{Bmatrix} CH(C_2H_5)OH \\ CH_3 \end{Bmatrix}$, wird durch Reduktion des Erythrits (s. S. 96) als farblose Flüssigkeit erhalten, die bei 99° siedet.

Den tertiären Butylalkohol, $(\text{CH}_3)_3\text{C}.\text{OH}$, erhält man durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Acetylchlorid:



In dem tertiären Butylalkohol ist die Hydroxylgruppe mit einem Kohlenstoffatom verbunden, das mit drei anderen vereinigt ist. Alkohole dieser Art nennt man tertiäre Alkohole (siehe S. 15). Sie liefern, wie die primären und sekundären Alkohole, Chloride u. s. w., unterscheiden sich aber von denselben dadurch, daß sie bei der Oxydation unmittelbar in Säuren mit niederem Kohlenstoffgehalt übergehen. So gibt der tertiäre Butylalkohol in Berührung mit Oxydationsmitteln Kohlensäureanhydrid, Essigsäure und etwas Isobuttersäure.

5. Verbindungen mit fünf und mehr Atomen Kohlenstoff.

§. 31. Es sind drei isomere Pentane bekannt, von denen sich acht Alkohole ableiten lassen, von denen aber nur sieben dargestellt sind. Am bekanntesten sind:

Primärer Pentylalkohol, $\text{C}_5\text{H}_{11}.\text{OH}$, auch normaler Amylalkohol genannt, wird aus der normalen Valeriansäure dargestellt und ist eine nach Fuselöl riechende, bei 137° siedende Flüssigkeit.

Isopentylalkohol, Gärungs-Amylalkohol, $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2.\text{OH} \end{array}$, ist der Hauptbestandteil des sogenannten Fuselöls, welches bei dem Rektifizieren des Kartoffel- und Kornbranntweins als Nebenprodukt erhalten wird. Um den Amylalkohol rein zu erhalten, unterwirft man das rohe Fuselöl der fraktionierten Destillation und sammelt das bei 128° bis 132° Übergehende für sich auf. Er ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem, zum Husten reizenden Geruch, die sich in Wasser wenig, dagegen aber leicht in Alkohol und Äther löst. Auf Papier bringt er bald wieder verschwindende Fettflecke hervor. Bei der Oxydation gibt er Valeraldehyd und Valeriansäure.

Er ist optisch inaktiv, enthält aber in wechselnder Menge einen isomeren nach links drehenden Alkohol von demselben Siedepunkte. Die aus dem ersteren durch Oxydation hervorgehende Valeriansäure ist gleichfalls optisch inaktiv, die aus dem

links drehenden Amylalkohol entstandene Valeriansäure dreht das polarisierte Licht nach rechts.

Amylacetat, $C_5H_{11}(C_2H_3O_2)$, wird durch Destillation von Amylalkohol mit Natriumacetat und Schwefelsäure erhalten. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche bei 137° siedet, angenehm nach Bergamottbirnen riecht und in der Parfümerie und Konditorei unter dem Namen Birnöl Verwendung findet.

§. 32. Man kennt die vier theoretisch möglichen Valeriansäuren, $C_4H_9.CO_2H$. Die wichtigsten sind folgende:

Pentoylsäure oder **normale Valeriansäure**, $H.C_5H_9O_2 = \begin{cases} C_4H_9 \\ CO.OH \end{cases}$, wird aus Butylcyanid durch Kochen mit Natriumlauge erhalten und ist eine farblose, wie Buttersäure riechende Flüssigkeit, die bei 185° siedet.

Valeriansäure, **Baldriansäure** oder **Isopentoylsäure**, $\begin{cases} C_2H_3(CH_3)_2 \\ CO.OH \end{cases}$. Diese Säure ist im Pflanzenreiche ziemlich verbreitet und findet sich namentlich in der Baldrianwurzel. Sie wird dargestellt, indem man Gärungs-Amylalkohol in Schwefelsäure löst, die Lösung langsam in eine wässrige Lösung von Kaliumdichromat fließen läßt und destilliert. Es geht eine wässrige Lösung von Valeriansäure und Amylvalerat über, auf der eine ölige, aus Valeraldehyd bestehende Schicht schwimmt. Letztere gießt man ab, sättigt die saure Flüssigkeit mit Natriumkarbonat, dampft zur Trockne ein, kocht sie in einer offenen Schale anhaltend, bis sie nicht mehr nach Amylalkohol riecht, und versetzt sie darauf mit verdünnter Schwefelsäure, welche die Valeriansäure als oben auf schwimmendes Öl abscheidet. Dieselbe wird abgehoben, durch Schütteln mit Wasser gereinigt und dann der fraktionierten Destillation unterworfen. Der größte Teil geht als reine Valeriansäure bei 175° über. Die Valeriansäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, käseartigem Geruch, welche ein V.-G. 0,95 hat und bei 175° siedet. Papier macht sie vorübergehend durchscheinend. Sie bedarf zur Auflösung 30 Tle. Wasser, mit weniger Wasser geschüttelt, scheidet sie sich alsbald als ölige Schicht wieder ab.

Die Valerate oder valeriansauren Salze sind krystallisierbar, in Wasser leicht löslich, fühlen sich fettig an und schmecken und riechen namentlich im feuchten Zustande baldrianartig.

Amylvalerat, $C_5H_{11}(O_5H_9O_2)$, bildet sich neben Valeriansäure bei der Oxydation des Amylalkohols. Es siedet bei 188° , riecht angenehm nach Äpfeln und findet in der Konditorei als Äpfelessenz Verwendung.

§. 33. Die in der Reihe der homologen Alkohole nach dem Amylalkohol folgenden kohlenstoffreicheren Alkohole sind zumeist erst in neuerer Zeit aufgefunden worden, lange nachdem man die zugehörigen Säuren kennen gelernt hatte. Von den 17 möglichen Hexylalkoholen sind bis jetzt sieben, von den 38 möglichen Heptylalkoholen sechs dargestellt u. s. w. Da ihre Eigenschaften, ihre Entstehung und chemisches Verhalten denen der bekannten anderen Alkohole sehr nahe kommen, so übergehen wir dieselben und führen nur die wichtigsten der von ihnen abgeleiteten Säuren an.

Capronsäure, $\text{H.C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$, findet sich als Äther des Glycerins neben Buttersäure, Caprylsäure und Caprinsäure in manchen Fetten, z. B. der Butter der Kühe und Ziegen, ferner in Kokosnußöl. Sie wird aus dem Amylcyanid durch Zersetzen mit heißer Natriumlauge erhalten, ist eine ölige Flüssigkeit von eigentümlichem Schweißgeruch, ist in Wasser schwer löslich und siedet bei 205° .

Von den acht möglichen Capronsäuren sind außer der beschriebenen normalen noch vier dargestellt worden.

Önanthylsäure, $\text{H.C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$, ist eine ölige, in der Kälte schwach talgartig, beim Erhitzen aber stechend sauer riechende Flüssigkeit, welche bei 224° siedet.

Caprylsäure, $\text{H.C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2$, findet sich als Glycerinäther in der Butter und vielen anderen Fetten; sie ist eine ölige Flüssigkeit, welche, namentlich beim Erwärmen, schweißartig riecht, unter 12° fest wird, bei 17° schmilzt und bei 236° siedet.

Pelargonsäure, $\text{H.C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2$, ist im flüchtigen Öl von *Pelargoneum roseum* enthalten; sie ist eine ölige, schwach riechende Flüssigkeit, welche beim Erkalten erstarrt, dann wieder bei 13° schmilzt und bei 254° siedet.

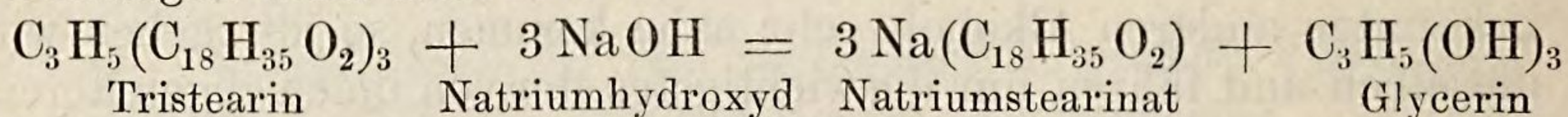
Caprinsäure, $\text{H.C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2$, findet sich als Glycerid außer in der Butter in vielen anderen Fetten; sie ist eine krystallinische, aus Blättchen oder Nadeln bestehende Masse von schwachem Schweißgeruch, schmilzt bei 30° und siedet bei 269° .

Palmitinsäure, $\text{H.C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2$, findet sich als Glycerinäther in fast allen Fetten, besonders reichlich im Palmöl. Sie bildet feine, weißse, sich fettig anfühlende, geruch- und geschmacklose Nadeln, schmilzt bei 62° und erstarrt beim Erkalten zu einer schuppig-krystallinischen Masse. Sie ist leichter als Wasser, darin unlöslich, in Alkohol und Äther leicht löslich.

Palmitinate oder palmitinsäure Salze. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und werden durch viel Wasser zerlegt. Durch Kochsalz werden sie aus der Lösung ausgeschieden. Die Alkalisalze sind auch in Alkohol löslich und krystallisieren daraus. Die Salze der übrigen Metalle sind in Wasser unlöslich.

Stearinsäure, $\text{H.C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2$. Diese Säure, von welcher der zugehörige Alkohol bis jetzt nicht bekannt ist, kommt als Glycerin-

äther neben der Palmitinsäure und Ölsäure in den meisten Fetten vor, namentlich fehlt sie in keinem tierischen Fette und macht den vorwiegenden Bestandteil der festen Fette (Talgarten) der Pflanzenfresser aus. Um daraus die Säuren zu gewinnen, werden sie verseift, d. h. anhaltend mit Natriumlauge gekocht, bis eine Probe der alkalischen Flüssigkeit, in warmes Wasser getropft, keine Fettaugen mehr absondert:



Die so erhaltenen Natriumsalze jener fetten Säuren (Seifen) werden, da sie für sich in Wasser löslich, aber in einer Kochsalzlösung unlöslich sind, mit Kochsalz, wie man sagt, ausgesalzen, und die an der Oberfläche sich sammelnde, beim Erkalten fest gewordene Seife von der nun Kochsalz, überschüssiges Alkali und Glycerin enthaltenden Flüssigkeit abgenommen. Dieselbe, hernach in heißer Lösung mit Salzsäure zersetzt, liefert die gemengten fetten Säuren als ein auf der heißen Flüssigkeit schwimmendes Öl, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Das so gewonnene Gemisch fetter Säuren, hauptsächlich aus Palmitinsäure, Stearinsäure und der bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Ölsäure bestehend, wird durch Pressen in gelinder Wärme von dem größten Teile der Ölsäure befreit. Die zurückbleibende Masse ist das Material, woraus die sogenannten Stearinkerzen fabriziert werden, welches hauptsächlich aus dem Gemisch von Stearinsäure und Palmitinsäure besteht und vorteilhaft zur Reindarstellung der beiden letzteren benutzt werden kann.

Die Trennung zweier oder mehrerer fester Fettsäuren, welche wegen der Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften zu den mühevollsten Arbeiten gehört, wird im allgemeinen nach zwei Methoden vorgenommen: entweder durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol oder durch partielle Fällung. Nach der ersten Methode löst man die Stearinkerzenmasse in kochendem Alkohol und läßt erkalten. Es krystallisiert zunächst die kohlenstoffreichste Säure, also vorzugsweise Stearinsäure, aus, während Palmitinsäure in der Mutterlauge gelöst bleibt und durch Verdampfen des Alkohols ebenfalls erhalten werden kann. Die abgeschiedenen Säuren werden endlich wiederholt aus Alkohol krystallisiert, bis sie einen konstanten Schmelzpunkt zeigen. Nach der zweiten Methode wird die alkoholische Lösung der Stearinkerzenmasse nur mit soviel einer alkoholischen Lösung von Magnesiumacetat versetzt, dass dieses bei weitem nicht ausreicht, beide Säuren zu fällen, wobei sich zunächst die kohlenstoffreichste Säure, die Stearinsäure, in Gestalt eines unlöslichen Salzes abscheidet, während die kohlenstoffärmere, die Palmitinsäure, in der Lösung bleibt. Man filtriert ab und versetzt wieder mit Magnesiumacetat, filtriert und wiederholt dies

setzt wieder mit Magnesiumacetat, filtriert und wiederholt dies noch zwei- bis dreimal. Die so gewonnenen Niederschläge werden jeder für sich mit Salzsäure zersetzt und die freien Säuren noch einige Male auf dieselbe Weise behandelt.

Die Stearinsäure stellt silberglänzende, weisse Krystalle oder eine weisse, glänzende, krystallinische Masse dar, schmilzt bei 69° und unterscheidet sich mit Ausnahme dieses hohen Schmelzpunktes und der geringeren Löslichkeit in Alkohol nur wenig von der Palmitinsäure. Ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure besitzt stets einen niedrigeren Schmelzpunkt als reine Stearinsäure: der Schmelzpunkt kann aber auch unter den der Palmitinsäure fallen. Es findet also hierbei eine ähnliche Erscheinung statt, wie bei den Metallegierungen.

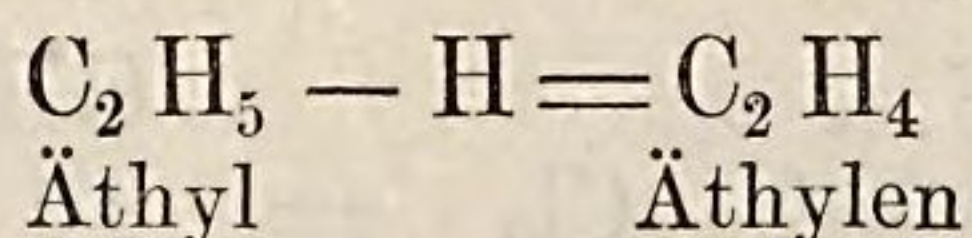
Die Stearinate oder stearinsauren Salze gleichen den Palmitinaten.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, macht als Ceryläther den Hauptbestandteil des chinesischen Bienenwachses aus und schmilzt bei 78° .

III. Verbindungen der zweiwertigen Radikale.

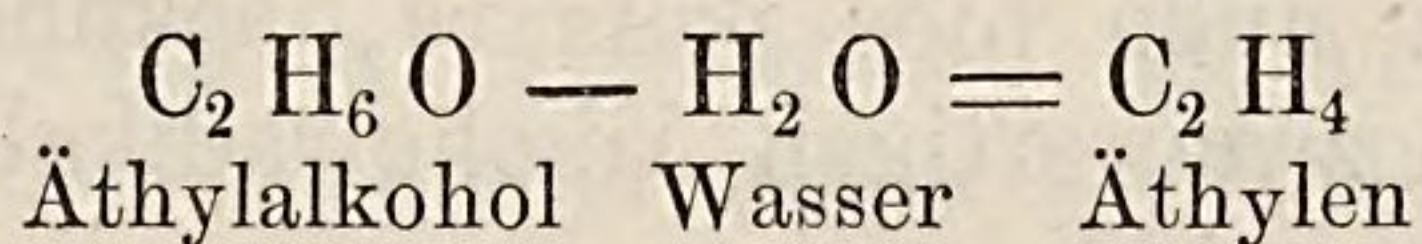
§. 34. Übersicht über die wichtigsten Verbindungen zweiwertiger Radikale.

Die einwertigen Alkoholradikale gehen durch Verlust von 1 At. Wasserstoff in eine homologe Reihe zweiwertiger Radikale über, welche man Alkylene nennt. Die Namen derselben bildet man, indem man an den Namen des einwertigen Alkoholradikals mit gleichem Kohlenstoffgehalt die Endung „en“ anhängt:

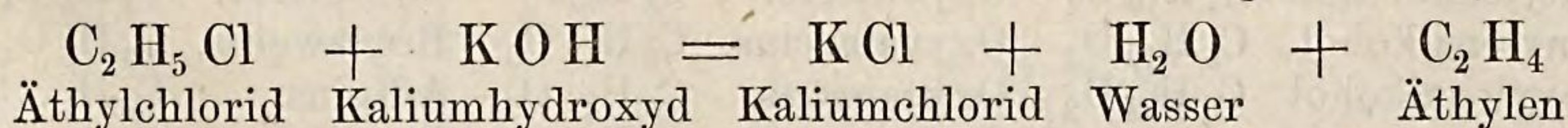


Diese Radikale bilden sich:

1) Aus den einwertigen Alkoholen, wenn man denselben durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinkchlorid die Elemente des Wassers entzieht, z. B.:

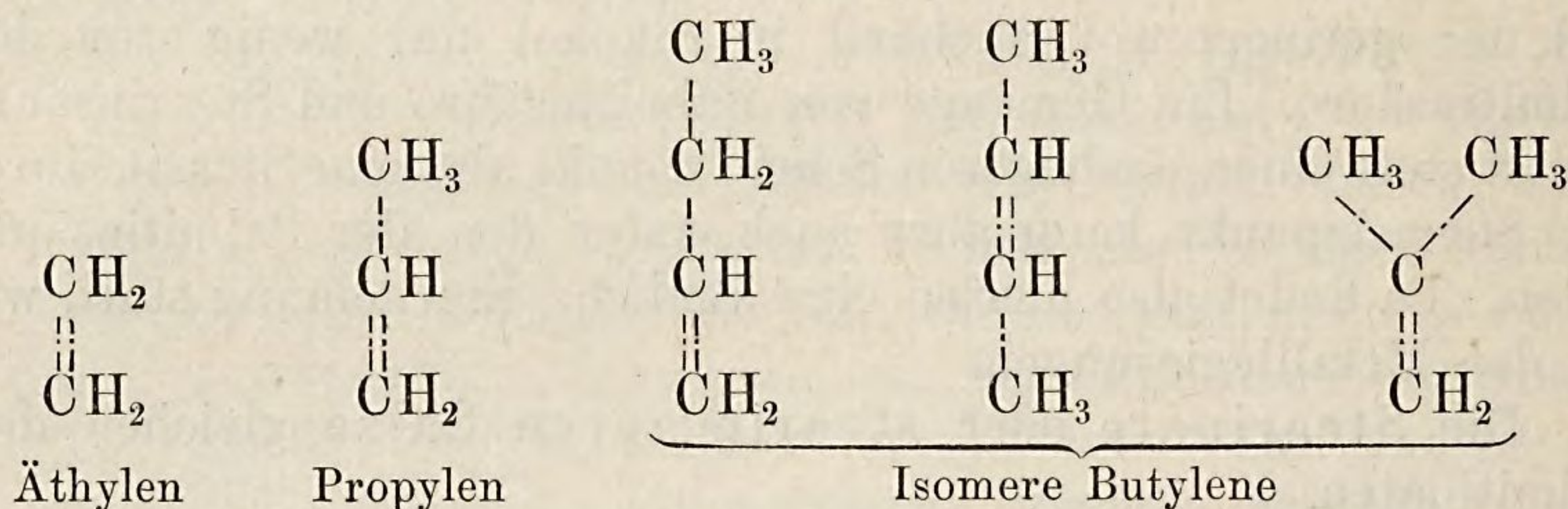


2) Durch Austritt von Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w. aus den Chloriden, Jodiden u. s. w. der einwertigen Alkoholradikale, wenn man dieselben mit alkoholischer Kaliumlauge erhitzt, z. B.:



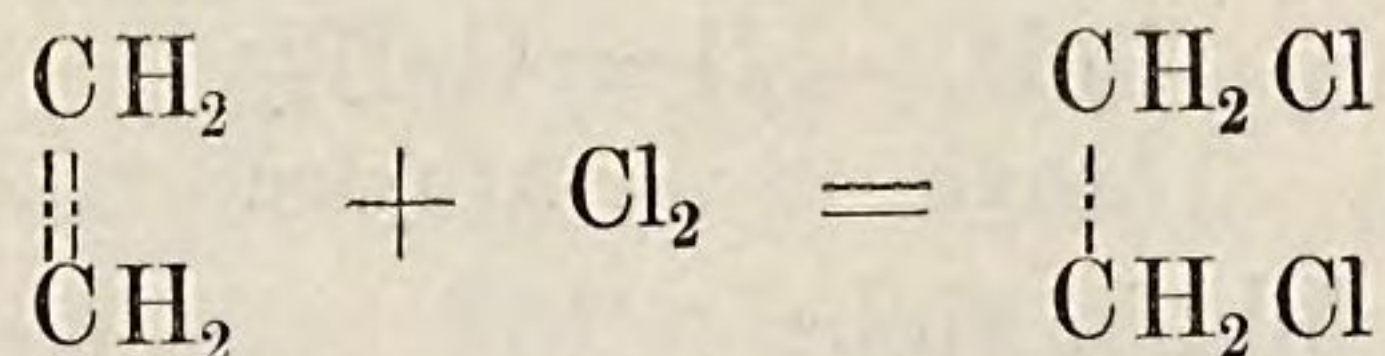
3) Bei der trocknen Destillation vieler organischer Körper; sie bilden daher einen Hauptbestandteil des Steinkohlen- und Holzteers.

Die Radikale sind bis auf das erste Glied, das Methylen, im isolierten Zustande bekannt. Man kennt jedoch nur ein Äthylen und ein Propylen und von dem Butylen nur drei isomere Butylene, C_4H_8 . Hieraus schließt man, daß in den Alkylenen zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Verbindungseinheiten aneinander gekettet sind und daß dies immer zwei benachbarte Kohlenstoffatome sind, welche nicht mit Wasserstoff gesättigt sind:



Das Äthylen ist schon (u. Ch. S. 216) beschrieben worden. Propylen und Butylen sind, wie das Äthylen, Gase. Die Radikale mit höherem Kohlenstoffgehalt ($C_5 - C_{16}$) sind Flüssigkeiten, deren Siedepunkt mit dem Kohlenstoffgehalt steigt (Amylen 35° , Hexylen 69° , Heptylen 95° , Octylen 125° , Decylen 169° , Cetylen 275°), Cerylen, $C_{27}H_{54}$, und Myricylen, $C_{30}H_{60}$, feste Körper, von denen ersterer bei 57° , letzterer bei 62° schmilzt. Alle sind flüchtig und verbrennen angezündet mit schöner, hellleuchtender, nicht rußender Flamme.

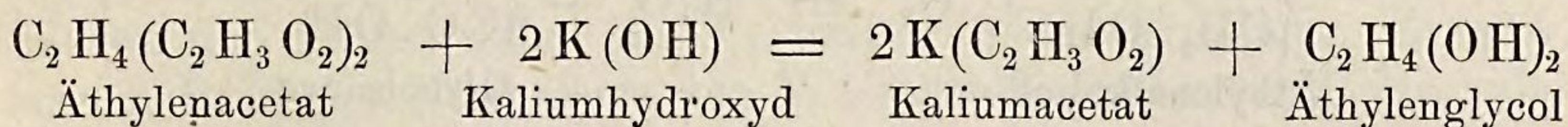
Die Alkylene zeichnen sich gegenüber den Paraffinen besonders dadurch aus, daß sie sich mit den Elementen der Chlorgruppe direkt vereinigen. Der Grund hierfür liegt in der doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, die hierbei in einfache Bindung übergeht:



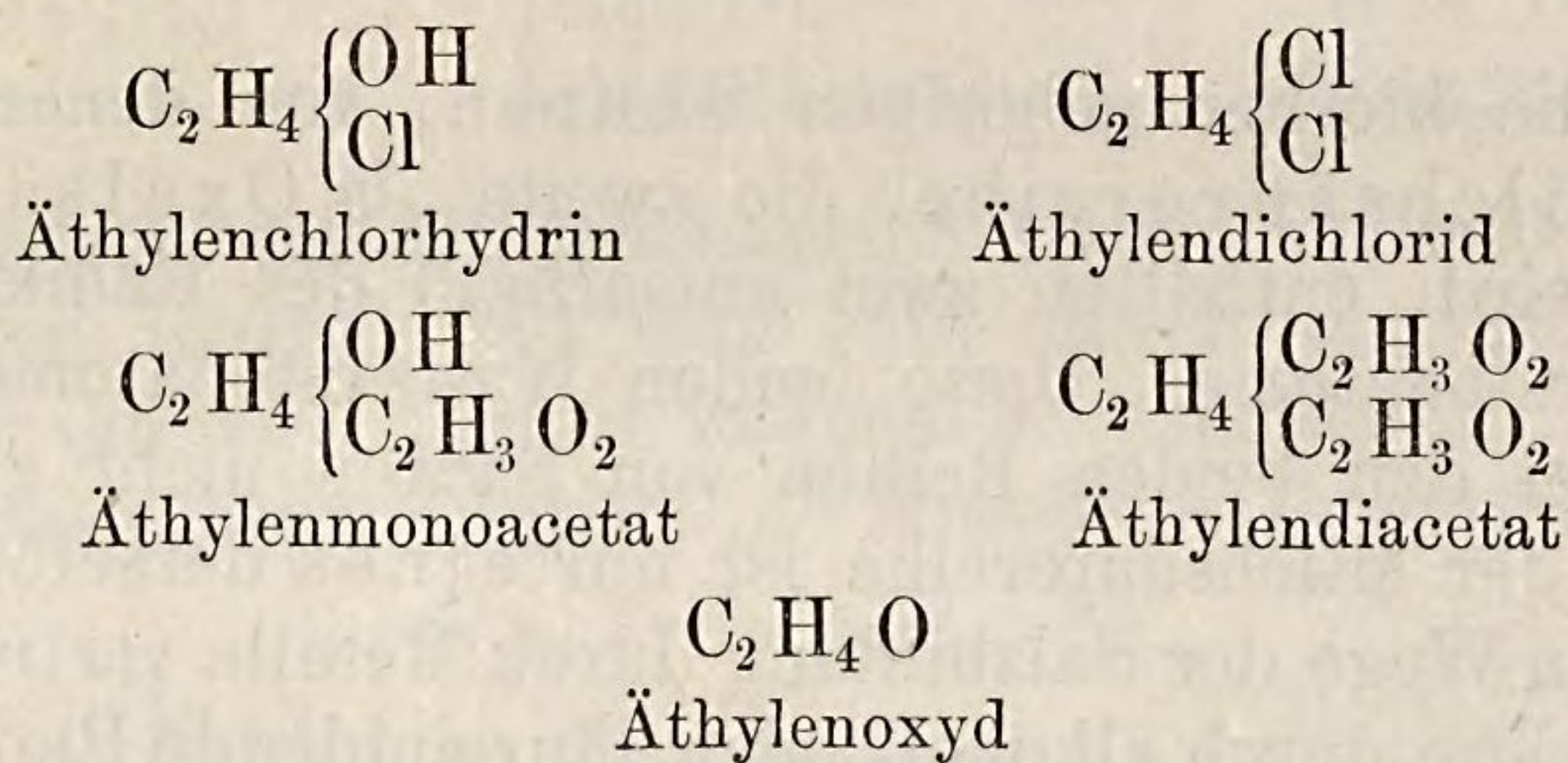
Mit der Gruppe OH, dem Hydroxyl, bilden sie den Alkoholen der einwertigen Radikale analoge Verbindungen, welche wegen ihres süßlichen Geschmackes den Namen Glycole erhalten haben. Man unterscheidet auch hier primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole. Die den zweiwertigen Alkoholradikalen entsprechenden Alkohole und Säuren sind:

Äthylenalkohol	$C_2H_6O_2$	Glycolsäure	$C_2H_4O_3$	Oxalsäure	$C_2H_2O_4$
Propylenalkohol	$C_3H_8O_2$	Milchsäure	$C_3H_6O_3$	Malonsäure	$C_3H_4O_4$
Butylenalkohol	$C_4H_{10}O_2$	Oxybutters.	$C_4H_8O_3$	Bernsteins.	$C_4H_6O_4$
Amylenalkohol	$C_5H_{12}O_2$	Oxyvalerians.	$C_5H_{10}O_3$	Brenzweins.	$C_5H_8O_4$
Hexylenalkohol	$C_6H_{14}O_2$	Oxycaprins.	$C_6H_{12}O_3$	Adipins.	$C_6H_{10}O_4$
— — —	—	Oxyönanthyls.	$C_7H_{14}O_3$	Pimelins.	$C_7H_{12}O_4$
Octylenalkohol	$C_8H_{18}O_2$	Oxycapryls.	$C_8H_{16}O_3$	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$
— — —	—	— — —	—	Azelainsäure	$C_9H_{16}O_4$
— — —	—	— — —	—	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$

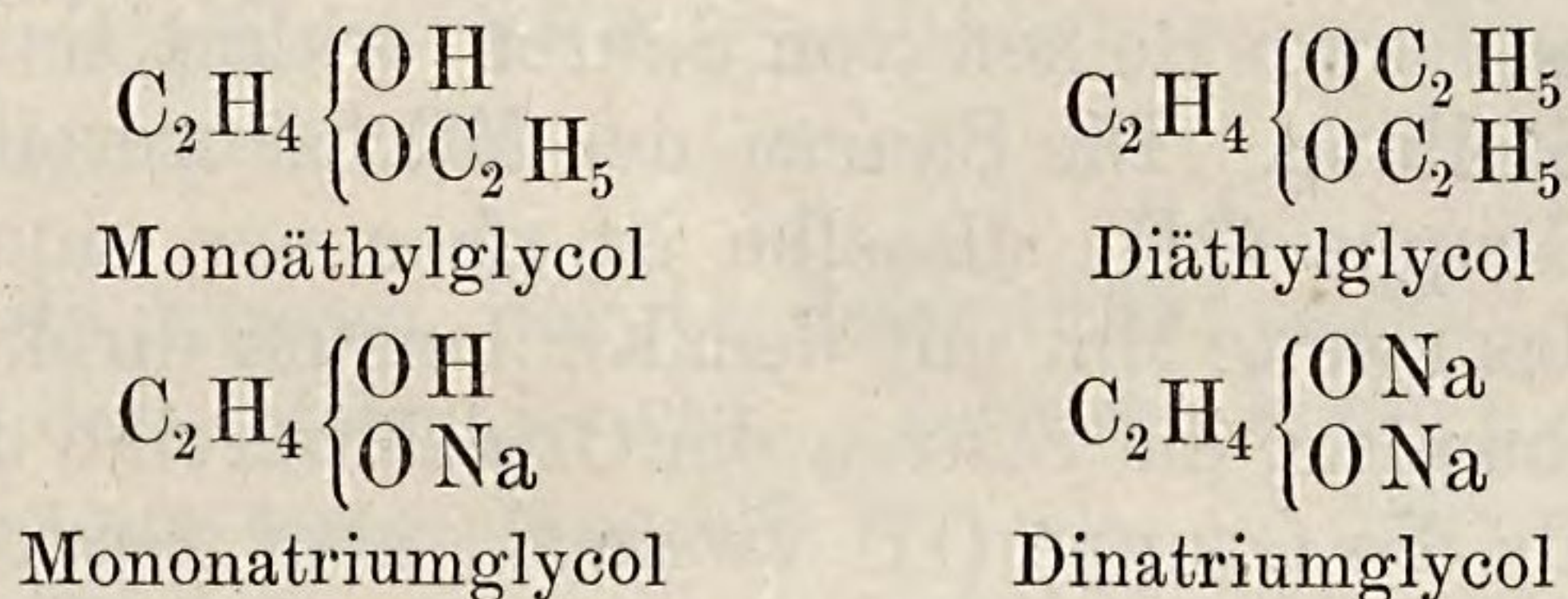
Die zweiwertigen Alkohole oder Glycole lassen sich in ganz analoger Weise, wie die einwertigen Alkohole, durch Destillation ihrer zusammengesetzten Äther, namentlich der Acetate mit Kaliumhydroxyd, erhalten:



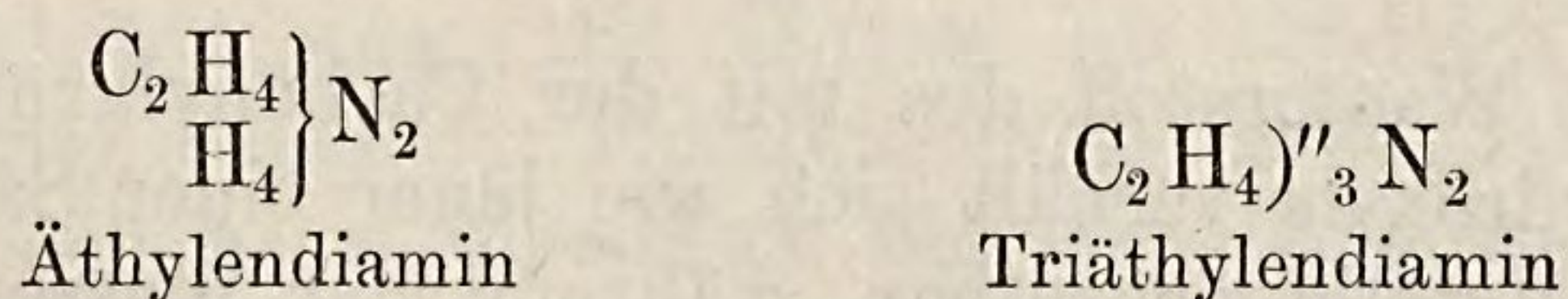
Sie sind farblose, flüssige, erst bei ziemlich hoher Temperatur siedende Substanzen. Sie geben durch Vertretung der beiden Hydroxyle durch zwei einwertige oder durch ein zweiwertiges Säureradikal die normalen zusammengesetzten Äther, durch Vertretung nur eines Hydroxyls basische zusammengesetzte Äther. Die Oxyde der zweiwertigen Alkoholradikale können als ihre Äther betrachtet werden:



Wird der Hydroxylwasserstoff der Glycole durch einwertige Alkoholradikale vertreten, so entstehen gemischte Äther, wird er durch Metalle vertreten, so entstehen den Metallverbindungen der einwertigen Alkohole (Kalium-, Natriumäthylat etc.) analoge Verbindungen:

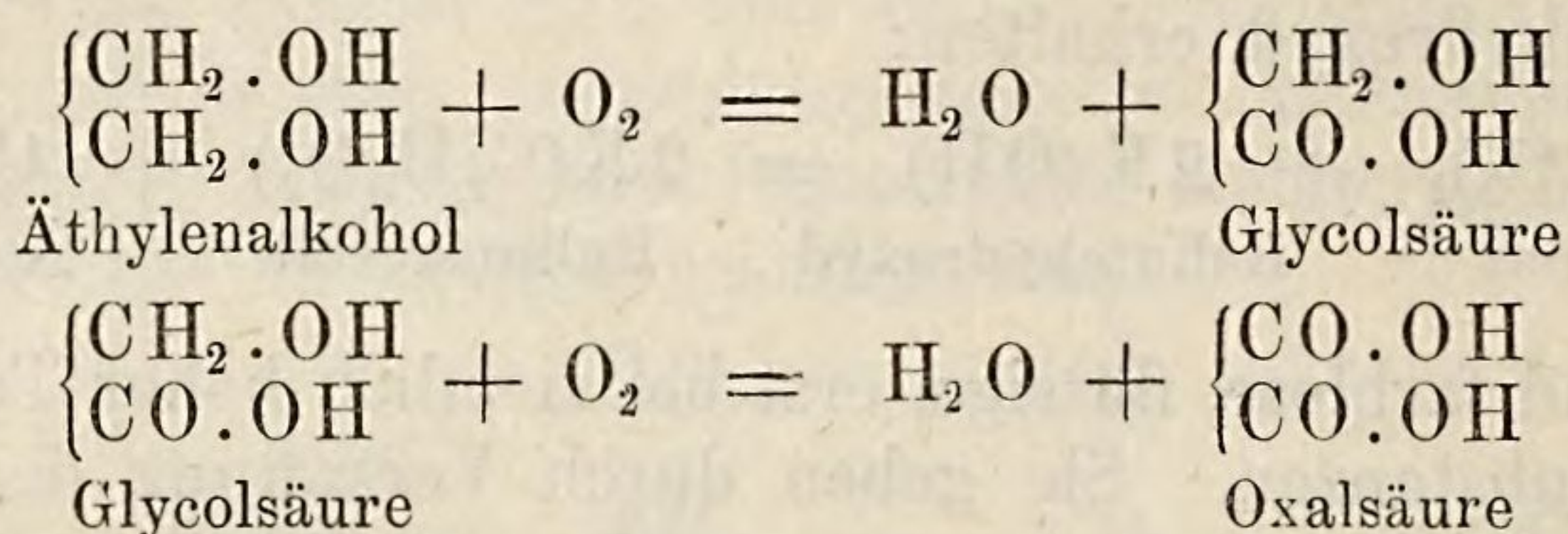


Indem endlich auch der Wasserstoff des Ammoniaks und des Ammoniums durch derartige zweiwertige Alkoholradikale vertretbar ist, entstehen starke Basen: primäre, sekundäre, tertiäre Diamine, Triamine, Tetramine und Diammonium-, Triammonium-, Tetrammoniumbasen:



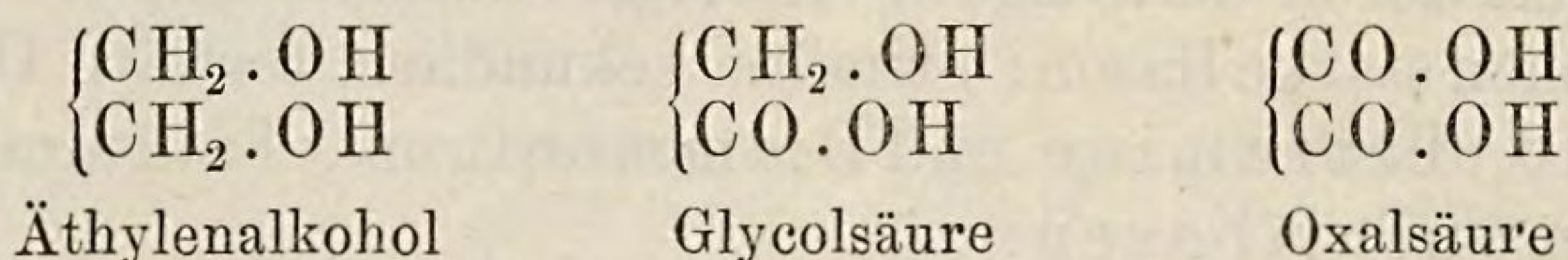
Wie aus den einwertigen Alkoholen durch Oxydation die fetten Säuren entstehen, so werden aus den zweiwertigen Alkoholen be-

stimmte Säuren erhalten, nur mit dem Unterschiede, daß hier jedem Alkohol zwei Säuren entsprechen, welche weniger oder mehr fortgeschrittene Oxydationsprodukte jener sind, z. B.:



Die Glycolsäure ist sohin eine intermediäre Säure, ein Zwischenprodukt der Oxydation von Äthylenalkohol zu Oxalsäure. Die Oxalsäure aber steht zum Äthylenalkohol in einer ähnlichen Beziehung, wie die Essigsäure zum Äthylalkohol; sie ist seine eigentliche Säure.

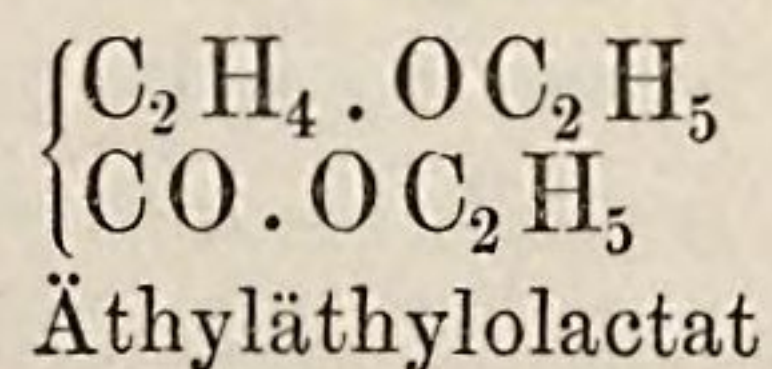
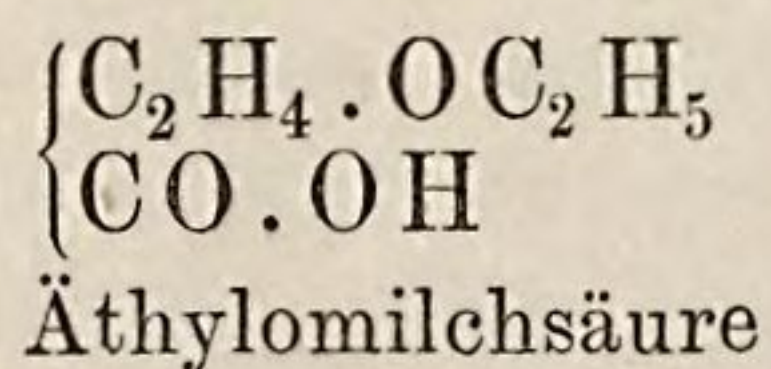
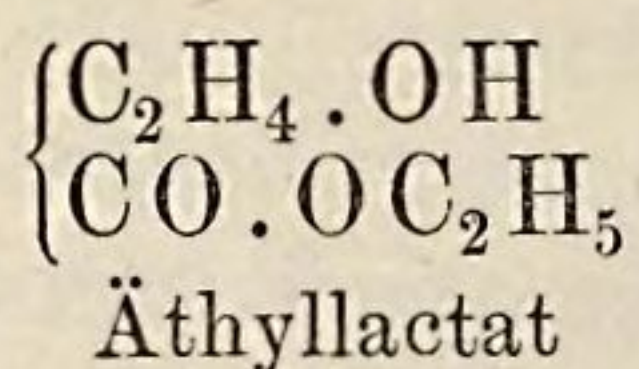
Sämtliche hierher gehörigen Säuren, von denen die erste Reihe als Milchsäurereihe, die zweite als Oxalsäurereihe bezeichnet wird, enthalten zwei außerhalb des Radikals befindliche Wasserstoffatome. Diese beiden Wasserstoffatome verhalten sich aber bei den beiden Reihen von Säuren nicht gleich. Bei den Säuren der Milchsäurereihe ist nur eines derselben auf dem gewöhnlichen Wege der Salzbildung durch Metalle vertretbar, während das andere durch alkohol- oder säurebildende Radikale leicht substituiert werden kann, aber nur schwierig durch Metalle (Alkalimetalle), weshalb man diese Säuren zweiatomig monohydrische nennt. Bei den Säuren der Oxalsäurereihe sind beide außerhalb des Radikals befindliche Wasserstoffatome durch Metalle gleich leicht vertretbar. Die Verschiedenartigkeit der beiden Wasserstoffatome dieser zwei Reihen von Säuren erklärt sich durch ihre verschiedene Stellung. Die Säuren der Milchsäurereihe enthalten zweimal die Gruppe OH; dieselbe ist aber nur einmal mit der Gruppe CO, das zweite Mal mit dem Kohlenstoff direkt wie in den Alkoholen verbunden; die Säuren der Oxalsäurereihe dagegen enthalten ebenfalls die Gruppe OH zweimal, aber beidemal mit der Gruppe CO verbunden, wie dies nachstehende Formeln des Äthylenalkohols, der Glycolsäure und Oxalsäure versinnlichen:



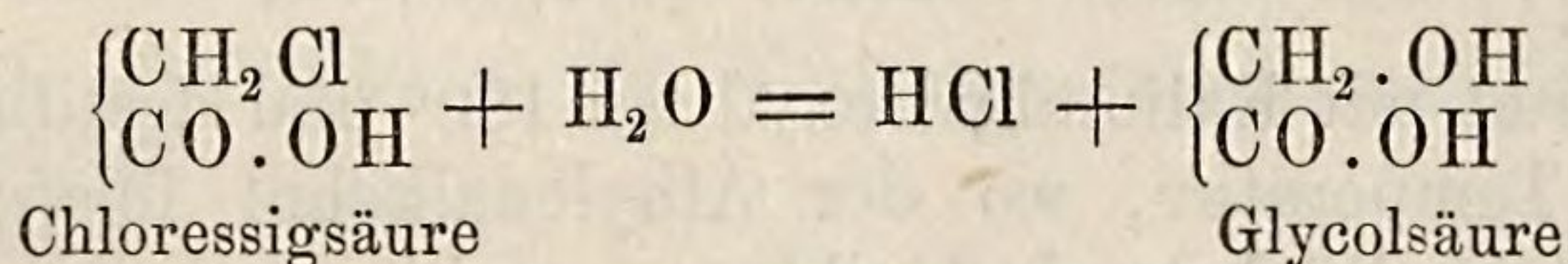
Nur der Wasserstoff des mit der Carbonylgruppe CO verbundenen Hydroxyls verhält sich wie jener einer Säure, d. h. ist leicht durch Metalle vertretbar, während der Wasserstoff des mit dem Kohlenstoff direkt verbundenen Hydroxyls sich ganz wie der Wasserstoff eines Alkohols verhält. In der Oxalsäure sind deshalb

beide, bei der Glycolsäure nur eines der außerhalb des Radikals befindlichen Wasserstoffatome leicht durch Metalle vertretbar.

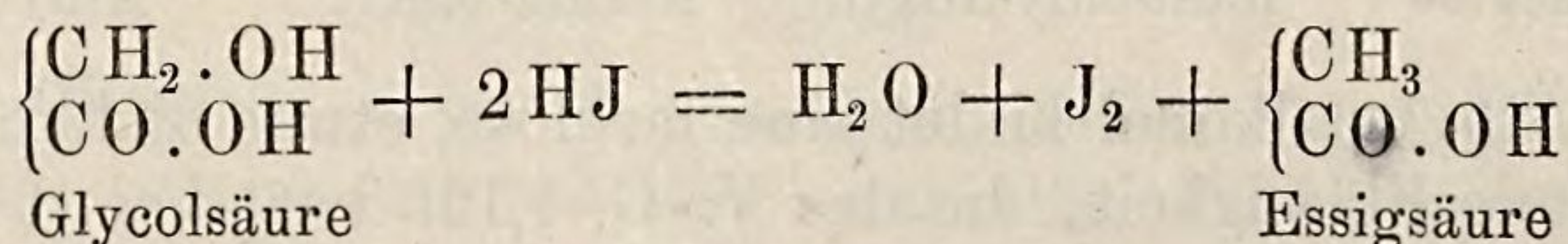
Die Säuren der Milchsäurereihe stehen demnach gewissermaßen in der Mitte zwischen eigentlichen Alkoholen und eigentlichen Säuren, d. h. sie sind zugleich Alkohole und einbasische Säuren und zeigen daher das Verhalten beider Gruppen. Ersetzt man z. B. in der Milchsäure den Wasserstoff des sauren Hydroxyls durch ein Alkoholradikal, so erhält man eine neutrale, den normalen Salzen entsprechende Ätherart der Milchsäure; ersetzt man aber den Wasserstoff des alkoholischen Hydroxyls durch ein Alkoholradikal, so erhält man eine ätherartige Verbindung, die Äthylmilchsäure, welche eine ebenso starke Säure ist wie die Milchsäure selbst:



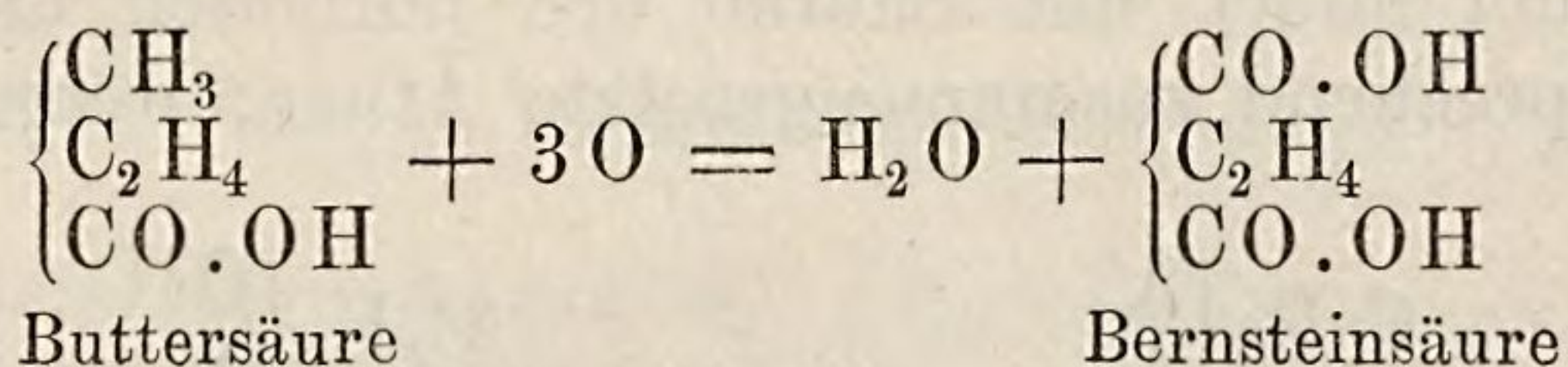
Die Säuren der Milchsäurereihe stehen in naher Beziehung zu den fetten Säuren, und man kann durch einfache Reaktionen die Glieder der zwei Reihen ineinander überführen. So geht die Chloressigsäure beim Erhitzen mit Wasser in Glycolsäure und Salzsäure über:



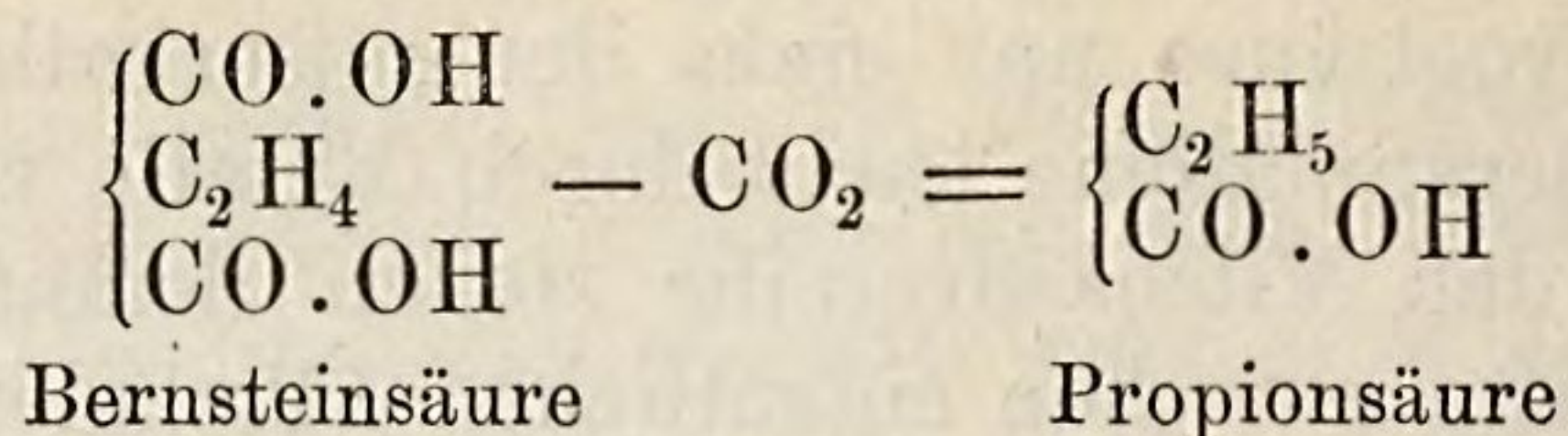
während die Glycolsäure durch Erhitzen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure in Essigsäure verwandelt wird:



Auch die Säuren der Oxalsäurereihe stehen in naher Beziehung zu den fetten Säuren. Letztere können nämlich durch Oxydation in erstere verwandelt werden. So geht z. B. die Buttersäure beim Erhitzen mit Salpetersäure in Bernsteinsäure über:



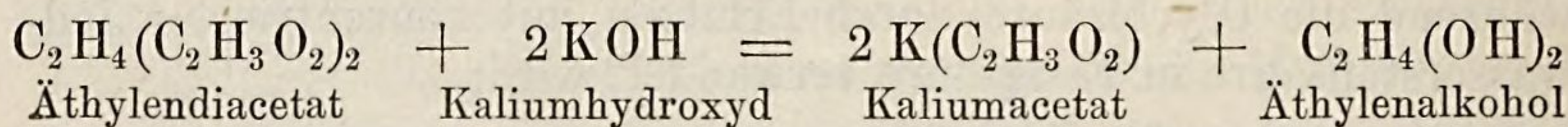
Umgekehrt können die Säuren der Oxalsäurereihe in das nächst niedrige Glied der Fettsäurereihe verwandelt werden. So verwandelt sich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Bernsteinsäure in Propionsäure; es findet dabei Abspaltung von Kohlen-säureanhydrid statt:



Der Theorie nach sind die Verbindungen der zweiwertigen Radikale zahlreicher als die der einwertigen, nicht nur, weil bei ersteren viel mehr Fälle von Isomerie vorkommen können, sondern auch, weil man außer einfachen Verbindungen oder solchen, welche zwei gleichartige Elemente oder Radikale enthalten, auch eine große Anzahl gemischter Verbindungen, in denen zwei verschiedene Elemente oder Radikale enthalten sind, kennt. Der Zweck des Buches gestattet uns jedoch nur die wichtigsten dieser Verbindungen hier anzuführen.

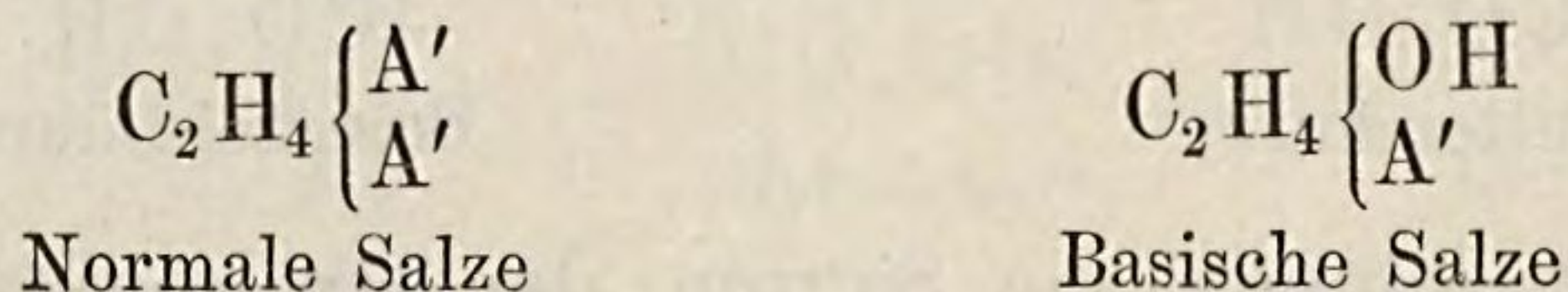
1. Verbindungen mit zwei Atomen Kohlenstoff (Äthylenverbindungen).

§. 35. Äthylenalkohol oder Äthylenglycol, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{OH} \\ \text{CH}_2.\text{OH} \end{array}$. Um diesen Alkohol darzustellen, behandelt man Äthylendiacetat mit Kaliumhydroxyd bei 180° und destilliert dann in höherer Temperatur, wo der Äthylenalkohol übergeht und Kaliumacetat im Rückstande bleibt:



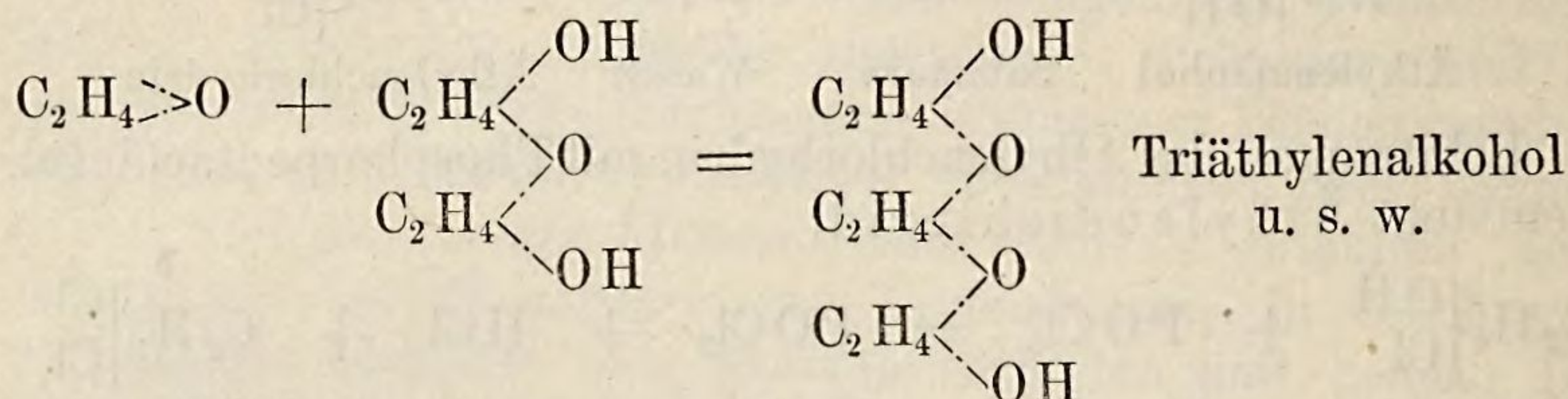
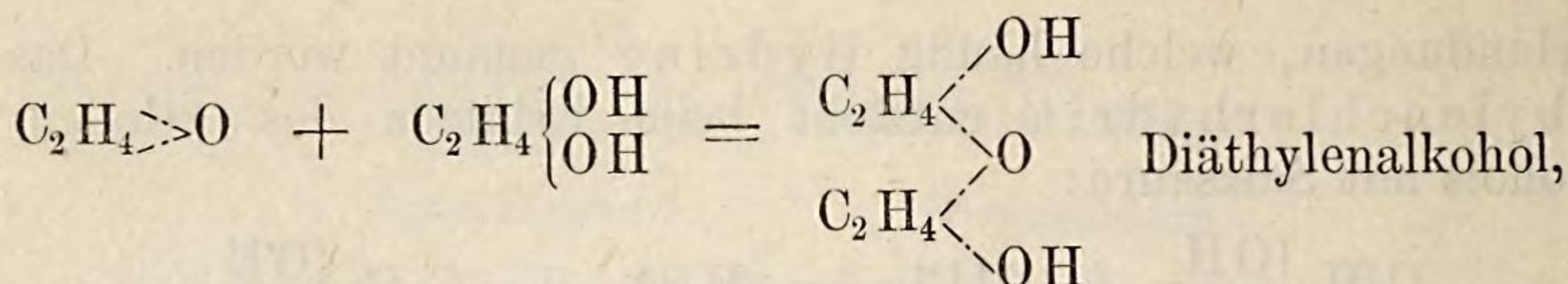
Der Äthylenalkohol bildet eine farblose, etwas dickliche, süß schmeckende Flüssigkeit, die das V.-G. 1,125 hat, bei 197° siedet und sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt. Durch oxydierende Agenzien wird der Äthylenalkohol in Glycolsäure und dann in Oxalsäure übergeführt.

Zusammengesetzte Äther des Äthylenalkohols. Der Äthylenalkohol bildet mit Säuren den normalen und basischen Salzen entsprechend zusammengesetzte Äther, deren allgemeine Formeln



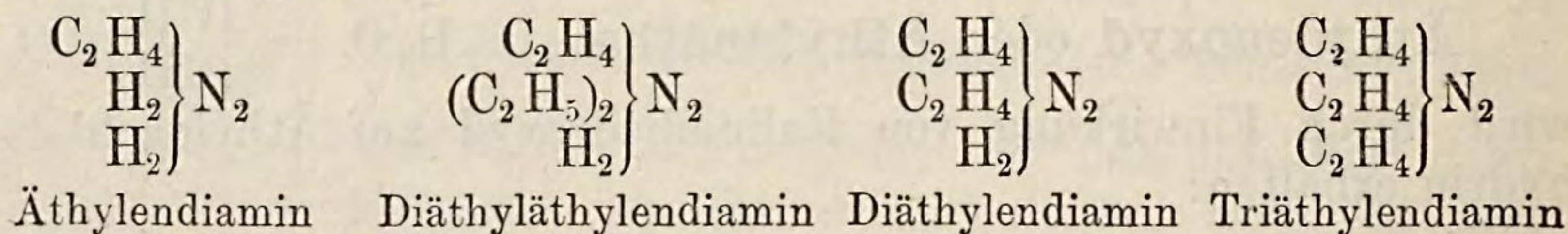
geschrieben werden, wo A' ein beliebiges einwertiges Säureradikal (Säurerest) bezeichnet.

Bei der Einwirkung von Haloidsäuren auf mehrwertige Alkohole entstehen den basischen Chloriden, Bromiden u. s. w. entsprechende



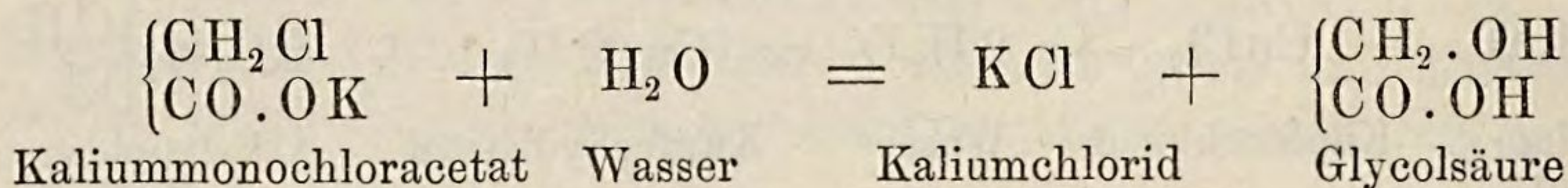
Das Äthylenoxyd ist isomer mit Acetaldehyd, und wie dieser geht es durch Wasserstoff im Entstehungszustande in Äthylalkohol über.

Stickstoffverbindungen des Äthylens. Das Äthylen ersetzt 2 At. Wasserstoff in zwei Molekülen Ammoniak oder den Aminen der Alkoholradikale und erzeugt so primäre, sekundäre und tertiäre Diamine und Ammoniumverbindungen, ganz entsprechend wie das Äthyl, z. B.:



Die Äthylendiamine sind flüchtige Basen, die man durch Einwirkung von Ammoniak auf Äthylenbromid erhält.

§. 36. **Glycolsäure** oder **Oxyessigsäure**, $\text{H.C}_2\text{H}_3\text{O}_3 = \begin{Bmatrix} \text{CH}_2.\text{OH} \\ \text{CO.OH} \end{Bmatrix}$, findet sich im Saft der unreifen Weintrauben. Sie bildet sich auf mehrfache Weise, so vor allem bei der Oxydation des Äthylenalkohols, sowie Äthylalkohols mit Salpetersäure und beim anhaltenden Kochen einer Lösung eines monochloressigsauren Salzes:

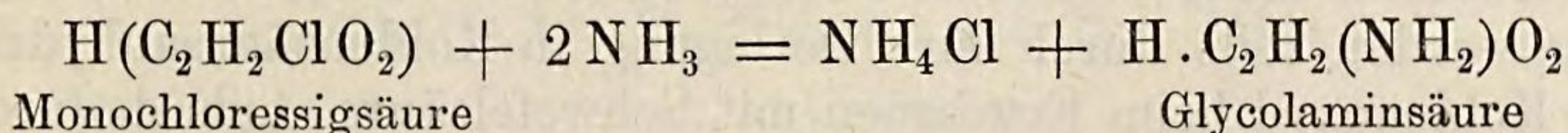


Die Glycolsäure bildet eine krystallinische, zerfließliche Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist.

Die Glycolate oder glycolsäuren Salze sind alle krystallisierbar und in Wasser leicht löslich.

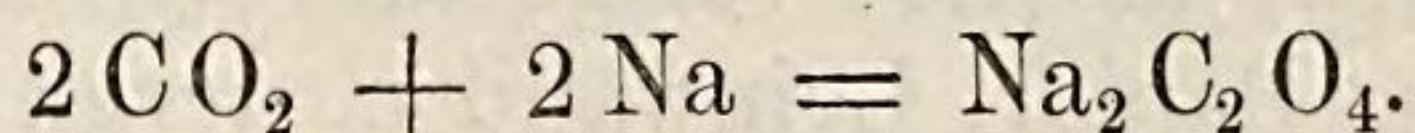
Glycolaminsäure, **Amidoessigsäure** oder **Glycocol** (Leimzucker), $\text{H.C}_2\text{H}_4\text{NO}_2 = \begin{Bmatrix} \text{CH}_2.\text{NH}_2 \\ \text{CO.OH} \end{Bmatrix}$, entsteht bei mannig-

fachen Zersetzungs Vorgängen tierischer Substanzen, so bei der Zersetzung des Leims durch Schwefelsäure und durch Alkalien; dieselbe Verbindung erhält man aber auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure:



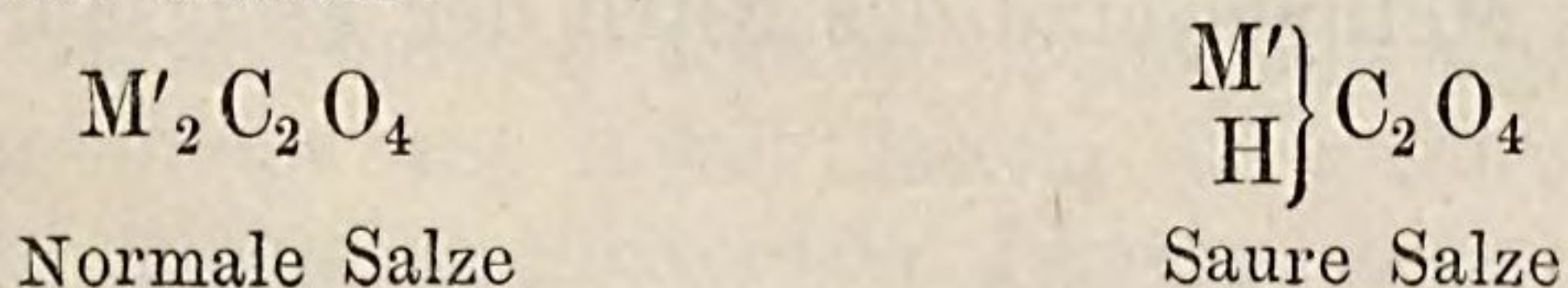
Das Glycocoll bildet farblose, süß schmeckende, durchsichtige, in Wasser lösliche Krystalle. Es ist eine schwache Säure, verbindet sich aber auch als Aminbase mit Säuren, und es findet sich in solchen Verbindungen in der Galle und im Harn der Pflanzenfresser.

Oxalsäure, $\text{H}_2.\text{C}_2\text{O}_4 = \begin{cases} \text{CO}.\text{OH} \\ \text{CO}.\text{OH} \end{cases}$. Die Oxalsäure findet sich im Pflanzenreiche (in Oxalis-, Rumex-, Rheumarten etc.) sehr verbreitet und kommt gewöhnlich als Kalium- oder Calciumsalz darin vor. Auch im Tierreich findet sie sich, wie z. B. im Harne, im Schweisse, in manchen Harnsteinen u. s. w. Synthetisch erhält man sie bei der Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf Natrium, das zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt ist:



Sie bildet sich ferner bei der Oxydation vieler organischer Körper. Rein erhält man die Oxalsäure am besten durch Erhitzen von Rohrzucker mit Salpetersäure. Fabrikmässig wird sie gewonnen, indem man Sägespäne mit einem Gemenge von Kalium- und Natriumhydroxyd auf eisernen Platten erhitzt, das durch Auslaugen erhaltene Natriumoxalat sodann in das unlösliche Calciumoxalat verwandelt und dieses mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Aus der vom gebildeten Gips abgegossenen Flüssigkeit krystallisiert beim Eindampfen die Säure in großen wasserhaltigen monoklinen Prismen, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4.2\text{aq.}$, die sich in Wasser ($^{10}/_{100}$ bei 20° , $^{120}/_{100}$ bei 90°) und Alkohol lösen. Bei 100° schmilzt sie in ihrem Krystallwasser, gibt dieses ab und zerfällt zu einem weissen Pulver. Wird sie stärker erhitzt, so sublimiert sie zum Teil, während ein anderer Teil in Kohlensäureanhydrid, Kohlenoxyd und Ameisensäure zerfällt. Mit Schwefelsäure erhitzt, zersetzt sie sich in Wasser und gleiche Raumteile Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd (u. Ch. vergl. S. 222). — Die Oxalsäure wird in der Kattundruckerei, sowie zur Entfernung von Tinten- und Rostflecken angewandt.

Oxalate oder oxalsäure Salze. Die Oxalsäure bildet zwei Reihen von Salzen:



Die Oxalate lassen sich teils direkt, teils auch durch Wechselsersetzung hervorbringen, da sie mit Ausnahme der Salze der Alkalimetalle in Wasser meist unlöslich sind. Die Oxalsäure und alle löslichen Salze derselben sind giftig. Die Oxalsäure und ihre Salze werden teils durch ihre Zerlegung in Kohlensäureanhydrid und Kohlenoxyd beim Erwärmen mit Schwefelsäure, teils dadurch nachgewiesen, daß sie mit Calciumsalzen einen weissen, in Salz- und Salpetersäure löslichen, in Essigsäure und Ammoniumsalzen unlöslichen Niederschlag von Calciumoxalat geben, der beim Erhitzen sich ohne Schwärzung in Calciumkarbonat verwandelt.

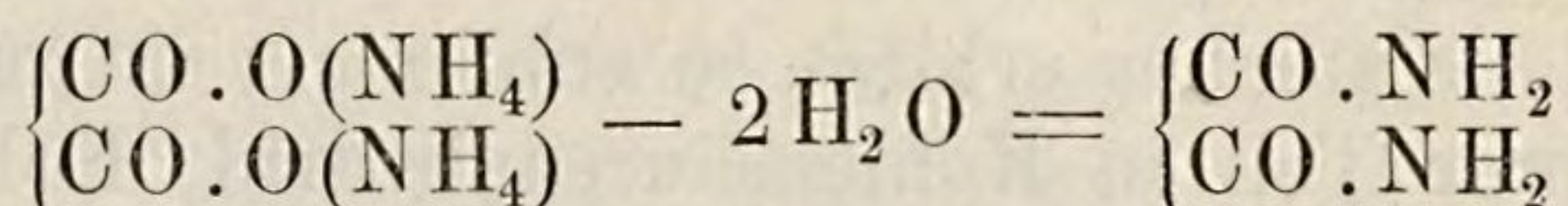
Kaliumoxalat. a. Normales, $K_2C_2O_4 \cdot aq.$, erhält man durch Sättigung der Säure oder des sauren Salzes mit Kaliumkarbonat und Eindampfen der Lösung. Es bildet leicht lösliche monokline Prismen.

b. Saures, $\left\{ \begin{smallmatrix} K \\ H \end{smallmatrix} \right\} C_2O_4 \cdot aq.$, auch Kleesalz, Sauerkleesalz genannt, findet sich im Saft von Sauerklee und kann daraus durch einfaches Verdunsten gewonnen werden. Es ist im Wasser weniger leicht löslich als das vorige und wird benutzt, um Obst- und Rostflecken aus Papier, Leinwand u. dergl. auszubringen.

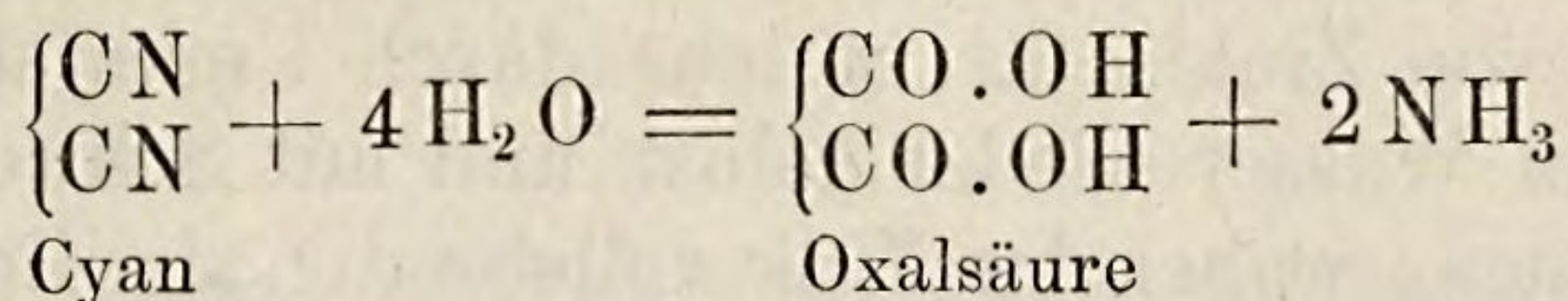
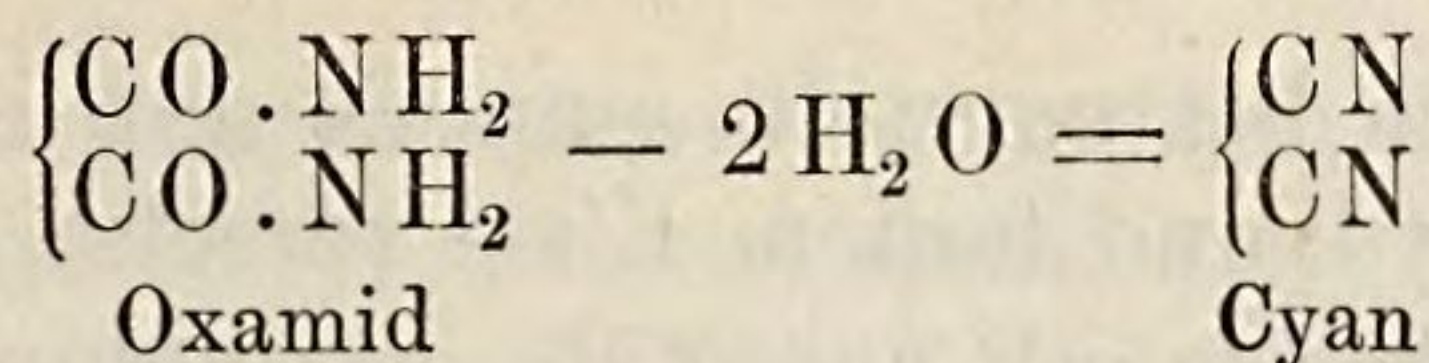
Ammoniumoxalat. a. Normales, $(NH_4)_2C_2O_4$, krystallisiert aus der mit Ammoniak übersättigten Lösung der Oxalsäure in rhombischen, in Wasser leicht löslichen Prismen und wird zur Nachweisung der Calciumverbindungen gebraucht.

b. Saures, $\left\{ \begin{smallmatrix} NH_4 \\ H \end{smallmatrix} \right\} C_2O_4 \cdot aq.$, wird gefällt, wenn man zu einer Lösung des normalen Salzes Oxalsäure hinzusetzt. Es ist also weniger löslich wie das normale Salz.

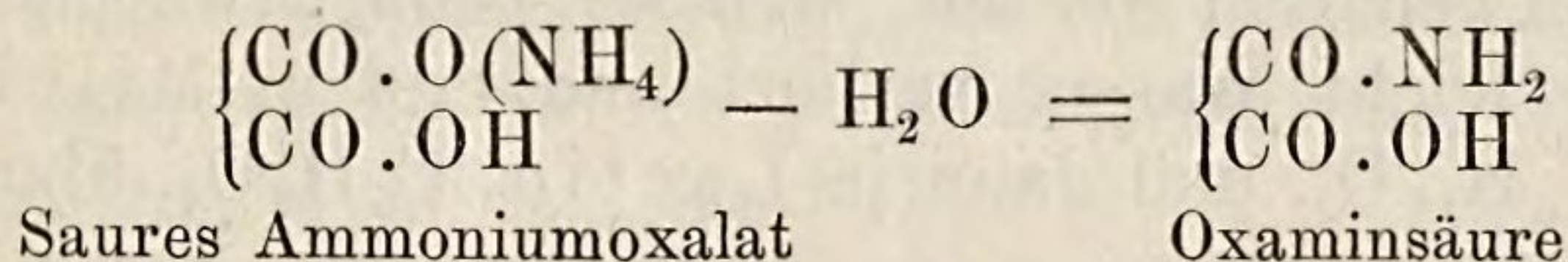
Amide der Oxalsäure. Erhitzt man das normale Ammoniumoxalat, so verliert es zwei Moleküle Wasser und verwandelt sich in Oxamid:



Das Oxamid bildet ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid verliert es wieder zwei Moleküle Wasser und es entsteht Cyangas, welches durch Aufnahme von zwei Molekülen Wasser wieder leicht in Oxalsäure übergeht, indem die Cyangruppe sich in die Carboxylgruppe verwandelt. Das Cyan ist demnach das Nitril der Oxalsäure, wie das Methylcyanid das Nitril der Essigsäure:



Das saure Ammoniumoxalat gibt beim Erhitzen ein Molekül Wasser ab und verwandelt sich in die monohydrische Oxaminsäure:



2. Verbindungen mit drei Atomen Kohlenstoff (Propylenverbindungen).

§. 37. Propylenalkohol oder Propylenglycol, $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH}_2)$
 $= \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH.OH} \\ \text{CH}_2.\text{OH} \end{array} \right.$, erhält man in ganz ähnlicher Weise, wie den Äthylen-

alkohol, durch Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Propylenacetat. Er bildet eine farblose, ölige, süßlich schmeckende Flüssigkeit, die bei 189° siedet und sich mit Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen mischt.

Trimethylenalkohol oder primärer Propylenalkohol,
 $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{OH} \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2.\text{OH} \end{array} \right.$, ist eine bei 216° siedende Flüssigkeit.

§. 38. Durch Oxydation liefern die Glycole die Milchsäuren oder Oxypropionsäuren, von denen man drei Isomere kennt.

Milchsäure, Gärungs- oder optisch inaktive Milchsäure, $\text{H.C}_3\text{H}_5\text{O}_3 = \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH.OH} \\ \text{CO.OH} \end{array} \right.$, findet sich, wie schon der Name

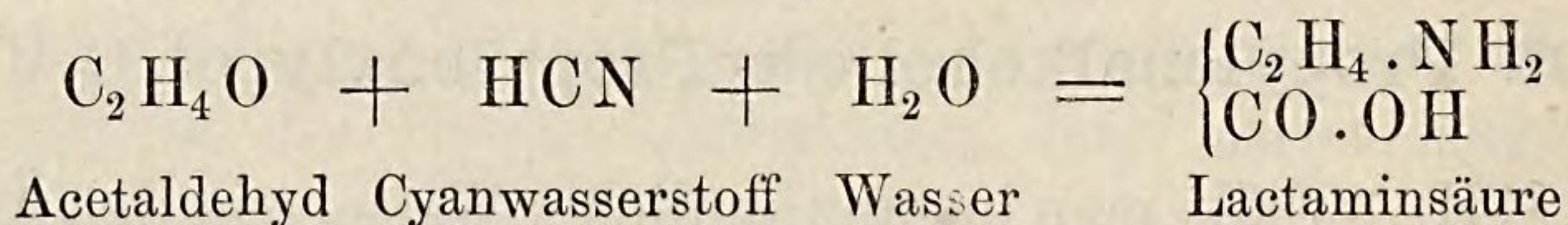
andeutet, in der sauren Milch. Sie entsteht dort aus dem Milchezucker, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, der infolge einer eigentümlichen Gärung in 2 Mol. Milchsäure zerfällt. Sie bildet sich bei Anwesenheit eines entsprechenden Gärungsmittels aber auch aus den anderen Zuckerarten und man findet sie daher häufig in gegorenen Flüssigkeiten, wie Wein, sowie in gesäuerten Pflanzenstoffen, wie Kraut,

Gurken u. s. w. Am besten stellt man sie dar, indem man Zuckerlösung mit Zinkoxyd und faulem Käse versetzt, 8 bis 10 Tage einer Temperatur von 40° bis 50° aussetzt. Es bilden sich hierbei reichlich Krystalle von Zinklactat, welche durch Umkrystallisieren gereinigt, dann in Wasser wieder gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, wobei das Zink vollständig als Zinksulfid abgeschieden wird.

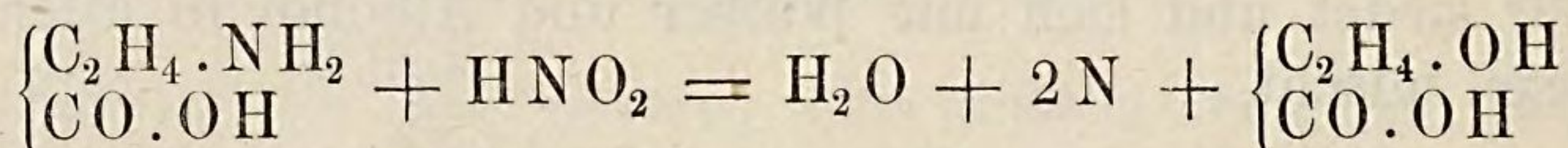
Die Milchsäure ist eine farblose, sirupdicke, stark saure Flüssigkeit, löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Sie kann nicht ganz wasserfrei erhalten werden, weil sie beim Erwärmen und im Vakuum sehr leicht Wasser verliert und erst in Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$, und dann in Lactid, $C_6H_8O_4$, übergeht.

Die Lactate oder milchsauren Salze sind in Wasser löslich und meistens krystallisierbar.

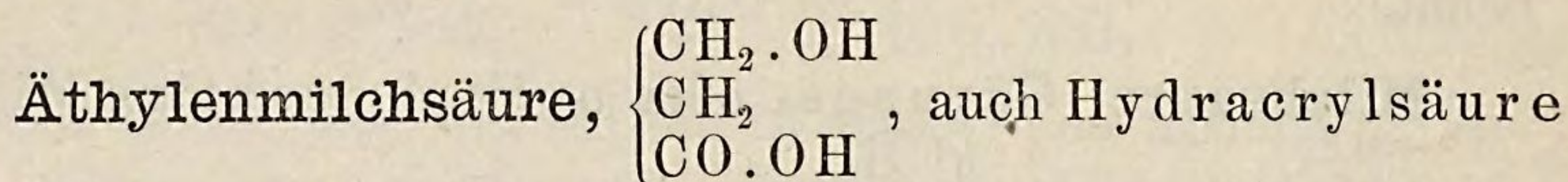
Lactaminsäure oder **Alanin**, $C_3H_7NO_2 = \begin{Bmatrix} C_2H_4 \cdot NH_2 \\ CO \cdot OH \end{Bmatrix}$, entsteht aus Chlorpropionsäure durch Einwirkung von Ammoniak und wenn Aldehydammoniak mit Cyanwasserstoffsäure gekocht wird:



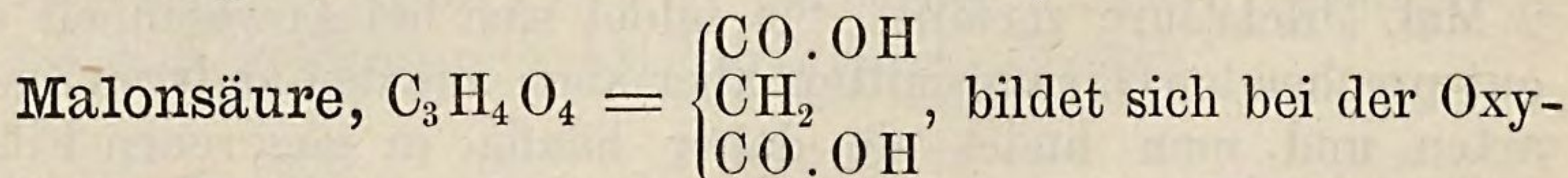
Das Alanin ist ein fester, in Wasser leicht löslicher, krystallisierbarer, dem Glycocoll sehr ähnlicher Körper. Durch salpetrige Säure verwandelt es sich in Milchsäure:



Paramilchsäure, optisch aktive Milchsäure oder Fleischmilchsäure, findet sich im Muskelfleisch und wird aus dem wässerigen Auszug desselben nach Entfernung des Eiweißes gewonnen. Sie ist der Milchsäure sehr ähnlich, dreht aber den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Beide Säuren haben die gleiche Konstitution und sind nur physikalisch isomer.



genannt wegen ihrer Beziehungen zur Acrylsäure. Sie wird synthetisch dargestellt und bildet wie die beiden anderen Milchsäuren einen dicken sauren Sirup, der aber beim Erhitzen weder Anhydrid noch Lactid gibt, sondern in Wasser und Acrylsäure zerfällt.

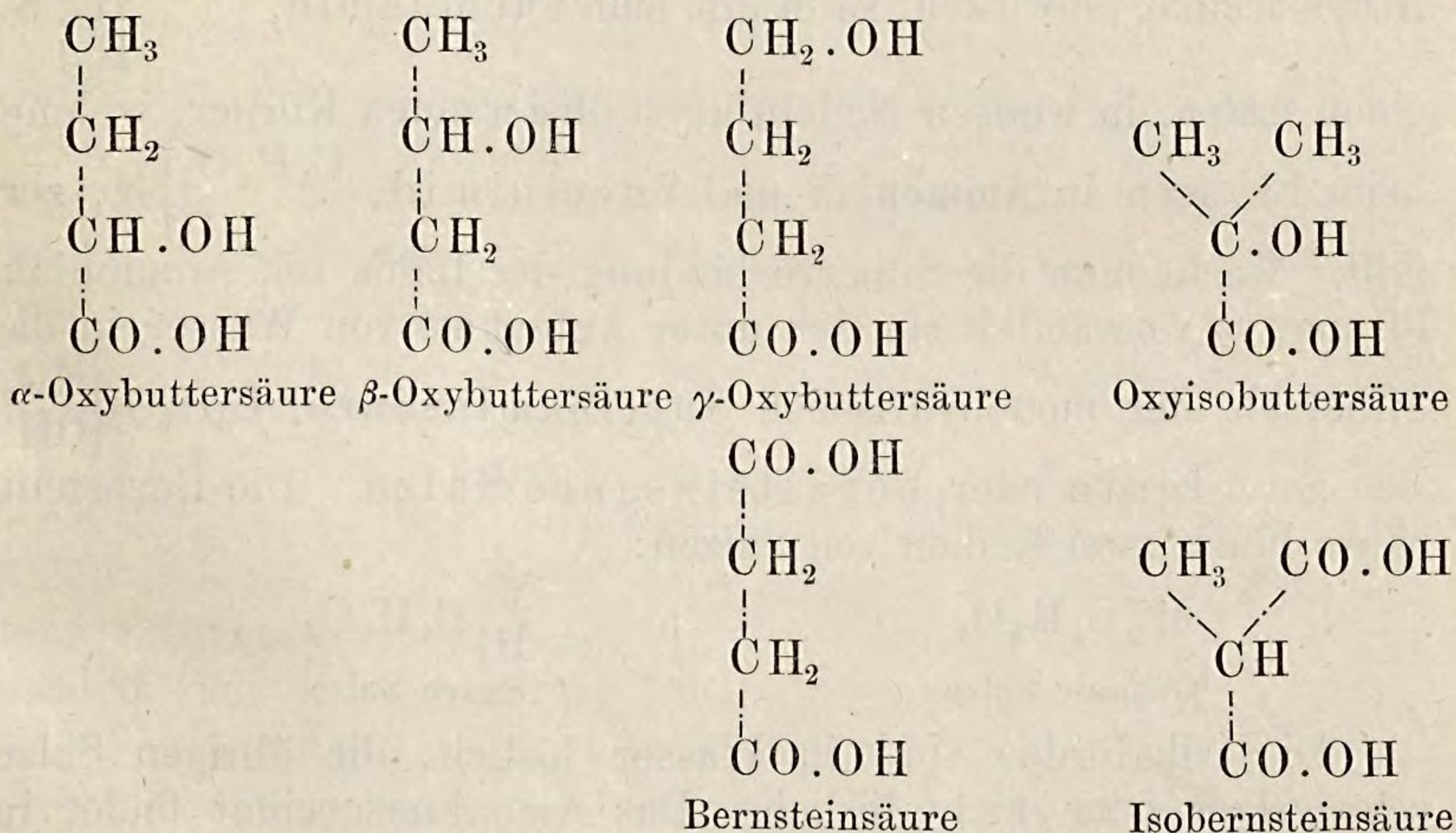


dation der Äpfelsäure durch Kaliumdichromat neben anderen Pro-

dukten. Sie ist krystallisierbar, löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf, schmilzt bei 132° und zersetzt sich bei höherer Temperatur in Kohlensäureanhydrid und Essigsäure.

3. Verbindungen mit vier Atomen Kohlenstoff (Butylenverbindungen).

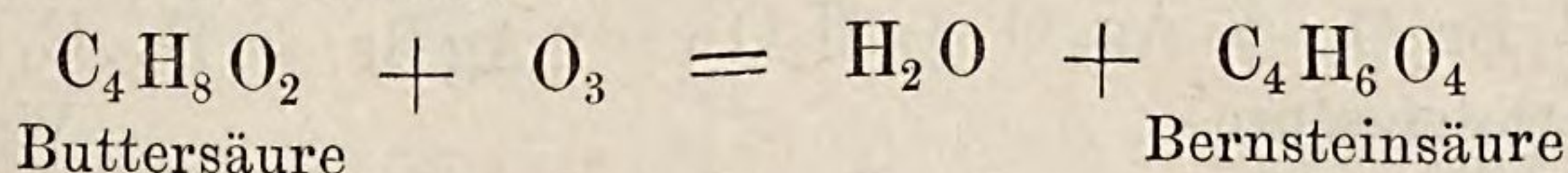
§. 39. **Butylenalkohole.** Dem Butylalkohol und seinen Isomeren (s. S. 62) entsprechen vier Butylenalkohole, $C_4H_8(OH)_2$, vier monohydrische Säuren (Oxybuttersäuren), $H.C_4H_7O_3$, und zwei dihydrische Säuren, $H_2.C_4H_4O_4$:



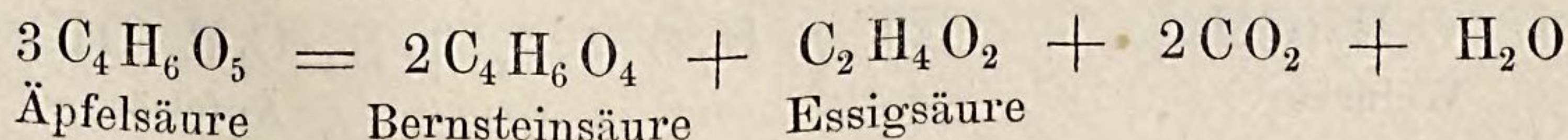
Die wichtigste von diesen Verbindungen ist die

§. 40. **Bernsteinsäure**, $H_2.C_4H_4O_4 = \begin{cases} CO.OH \\ C_2H_4 \\ CO.OH \end{cases}$. Die Bern-

steinsäure findet sich, wie schon der Name andeutet, im Bernstein und in anderen Harzen, im Wermut und in kleinen Mengen im tierischen Organismus. Sie entsteht bei der Gärung des Zuckers und des Calciummalats (äpfelsauren Calciums) und bei der Oxydation verschiedener Fette und Fettsäuren mit Salpetersäure, namentlich der Buttersäure:



Man gewinnt sie entweder durch Destillation des Bernsteins oder durch Gärung von Calciummalat unter Zusatz von faulem Käse bei 30° bis 40°:



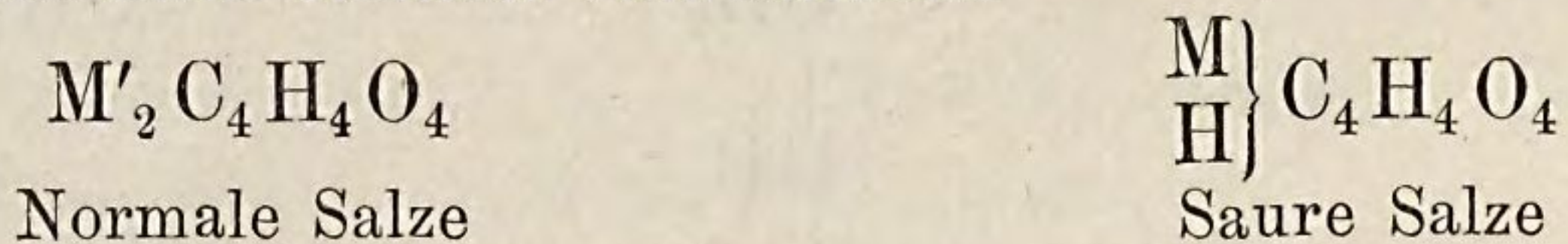
Das entstehende Calciumsuccinat wird mittels verdünnter Schwefelsäure zerlegt, wonach die Säure vom Gips abfiltriert und durch Eindampfen der Lösung gewonnen wird. Sie bildet farblose, in heißem Wasser ziemlich lösliche Krystalle, schmilzt bei 180° und siedet bei 235° unter teilweisem Zerfall in Wasser und Bernsteinsäureanhydrid, $C_4H_4O_3$. Mit Phosphorpentachlorid erhitzt, gibt sie Succinylchlorid, $C_4H_4O_2Cl_2$, eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser zu Bernsteinsäure und Salzsäure umsetzt. Mit Brom erhitzt, gibt die Bernsteinsäure Monobrombernsteinsäure, $H_2 \cdot C_4H_3BrO_4$, und Dibrombernsteinsäure, $H_2 \cdot C_4H_2Br_2O_4$. Läßt man Ammoniak auf

Äthylsuccinat einwirken, so erhält man Succinamid, $\left. \begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix} \right\} N_2$,

einen festen, in weißen Nadeln krystallisierenden Körper, welcher beim Erhitzen in Ammoniak und Succinimid, $\left. \begin{matrix} C_4H_4O_2 \\ H \end{matrix} \right\} N$, zerfällt.

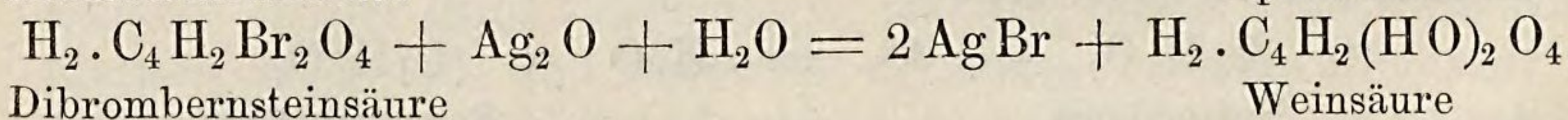
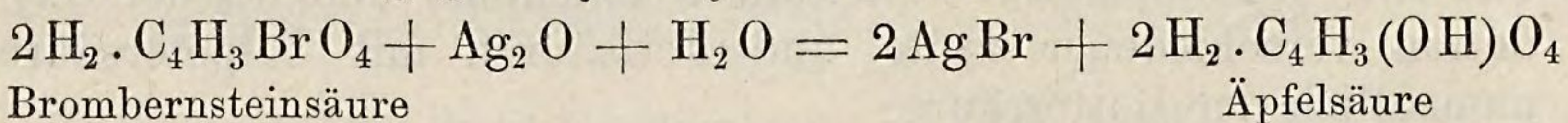
Kocht man die Silberverbindung des Imids mit Ammoniaklösung, so verwandelt sie sich unter Aufnahme von Wasser in das Silbersalz der monohydrischen Succinaminsäure, $C_4H_4O_2 \left\{ \begin{matrix} NH_2 \\ OH \end{matrix} \right.$.

Succinate oder bernsteinsaure Salze. Die Bernsteinsäure bildet zwei Reihen von Salzen:

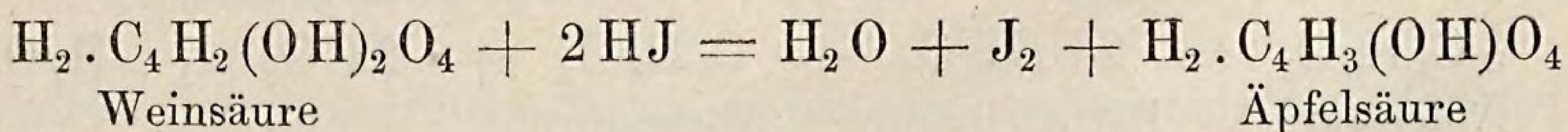


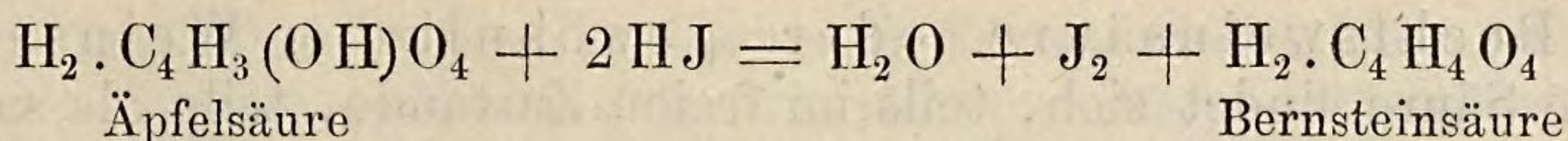
Die Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen Salze schwieriger oder nicht löslich. Das Amoniumsuccinat findet in der analytischen Chemie zur Trennung von Eisen und Mangan Anwendung.

Zu der Bernsteinsäure in sehr naher Beziehung stehen zwei in dem Pflanzenreiche sehr verbreitete Säuren, die Äpfelsäure und die Weinsäure. Diese Säuren entstehen nämlich, wenn man die Monobrom- und Dibrombernsteinsäure mit Silberoxyd kocht, wobei dieselben ganz ähnlich wie die Monochloressigsäure das Halogen Atom für Atom gegen Hydroxyl vertauschen:



Umgekehrt können die Äpfelsäure und Weinsäure durch Reduktionsmittel, z. B. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wieder in Bernsteinsäure zurückgeführt werden:





Wie man sieht, sind die Äpfelsäure und Weinsäure von der Bernsteinsäure, erstere durch ein Mehr von einem, letztere durch ein Mehr von zwei Sauerstoffatomen unterschieden.

Äpfelsäure, Oxybernsteinsäure, $\text{H}_2 \cdot \text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_5 =$
 $\begin{cases} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{cases}$ Diese Säure findet sich im Saft der meisten sauren

Früchte und wird erhalten, wenn man dem Saft von unreifen Äpfeln oder Vogelbeeren soviel Kalkmilch zusetzt, daß die Flüssigkeit gerade noch sauer reagiert und dann zum Sieden erhitzt. Bei längerem Kochen scheidet sich normales Calciummalat als körniges Pulver aus, das man mit einem Löffel ausschöpft; wenn kein Niederschlag mehr entsteht, läßt man erkalten, wobei sich noch etwas dieses Salzes absetzt. Daselbe wird ausgewaschen, in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst, worauf beim Erkalten saures Calciummalat auskrystallisiert. Dieses löst man in Wasser, fällt mit Bleizuckerlösung und zersetzt das ausgeschiedene Bleimalat durch Einleiten von Schwefelwasserstoff.

Die Äpfelsäure bildet weißse nadelförmige Krystalle, die aus der Luft begierig Wasser anziehen und zerfließen. Sie ist leicht löslich in Wasser und besitzt einen angenehmen sauren Geschmack. Beim Erhitzen über 150° gibt sie ein Molekül Wasser ab und verwandelt sich in zwei isomere Säuren von der Formel $\text{H}_2 \cdot \text{C}_4 \text{H}_2 \text{O}_4$, die Maleinsäure, welche überdestilliert, und die Fumarsäure, welche in der Retorte zurückbleibt. Eine Amidoverbindung der

Äpfelsäure, das Asparagin, $\begin{cases} \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}_2 \text{H}_3 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{cases} + \text{aq.}$, ist in den Spargeln,

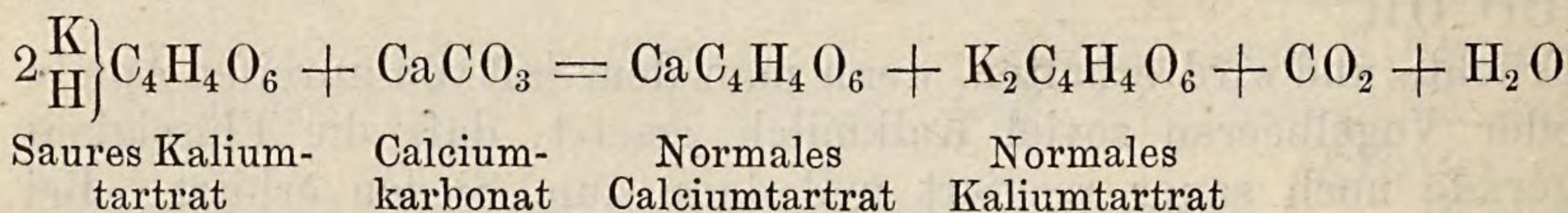
in der Eibischwurzel, in den Kartoffeln und in den Blättern und Stengeln der Wicken enthalten. Es bildet farblose, lösliche Krystalle, verbindet sich mit Basen und Säuren und wird von faulenden Körpern in Bernsteinsäure, von salpetriger Säure unter Entwicklung von Stickstoff in Äpfelsäure verwandelt.

Malate oder äpfelsaure Salze. Die Äpfelsäure ist eine dreiatomige dihydrische Säure und bildet demnach zwei Reihen von Salzen: normale und saure.

Weinsäure, Dioxybernsteinsäure, $\text{H}_2 \cdot \text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_6 =$
 $\begin{cases} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{C}_2 \text{H}_2 (\text{OH})_2 \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{cases}$ Von dieser Säure sind vier Modifikationen bekannt,

welche sich vorzüglich durch ihr optisches Verhalten unterscheiden.

Rechtsweinsäure oder gewöhnliche Weinsäure. Diese Säure findet sich, theils im freien Zustande, theils als saures Kalium- oder Calciumsalz in den Trauben, den unreifen Vogelbeeren, den Tamarinden und den meisten anderen sauren Früchten. Sie wird fabrikmässig aus Weinstein, saurem Kaliumtartrat, gewonnen. Der Weinstein wird mit Calciumkarbonat (Kreide) gekocht, wobei die eine Hälfte der Weinsäure als normales Kaliumsalz in Lösung bleibt, die andere Hälfte als normales Calciumsalz herausfällt:

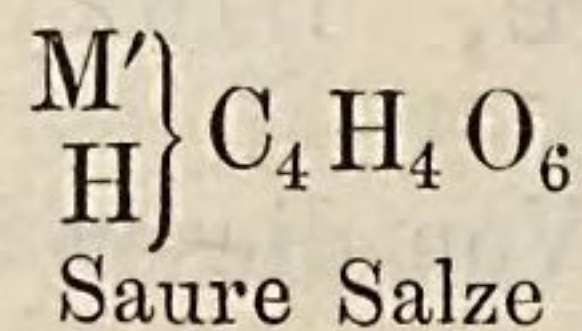
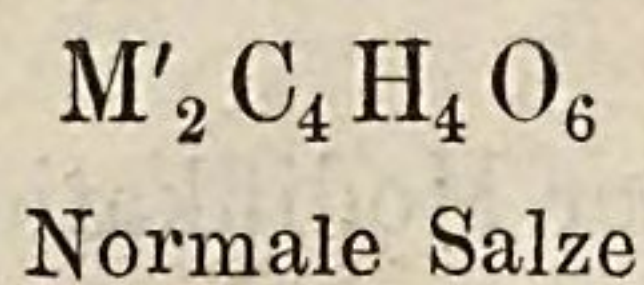


Die Lösung des normalen Kaliumtartrats versetzt man mit Calciumchlorid, wodurch alle Weinsäure als normales Calciumtartrat gefällt wird. Die vereinigten Niederschläge von Calciumtartrat werden durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die vom Gips abfiltrirte Lösung der Weinsäure durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht.

Die Weinsäure bildet grofse monokline Krystalle und ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Die wässrige Lösung bewirkt eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts, schmeckt angenehm sauer und zersetzt sich an der Luft allmählich unter Schimmelbildung. Bei 135° schmilzt sie und geht dabei in die isomere Metaweinsäure über, eine zerfliefsliche, gummiartige Masse, die allmählich krystallinisch wird. Erhitzt man Weinsäure rasch bis zum starken Aufblähen, so bildet sich Weinsäureanhydrid, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5$, eine gelbliche zerfliefsliche Masse. Bei noch stärkerem Erhitzen zersetzt sie sich unter Verbreitung des Geruches nach verbranntem Zucker in Pyroweinsäure, $\text{H}_2\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$, Pyrotraubensäure, $\text{HC}_3\text{H}_3\text{O}_3$, und andere Körper. Mit Ätzkali geschmolzen zerfällt die Weinsäure geradeauf in Essigsäure und Oxalsäure und mit oxydierenden Körpern behandelt gibt sie Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure und Essigsäure.

Die Weinsäure dient als Reagens auf Kaliumverbindungen, in der Färberei als Beize, ferner zur Bereitung säuerlicher Getränke, der Brauselimonade und der Brausepulver.

Tartrate oder weinsaure Salze. Die Weinsäure ist eine vieratomig dihydrische Säure und bildet daher zwei Reihen von Salzen:



Die normalen Alkalisalze sind in Wasser leicht, die sauren schwer, die meisten anderen Salze nicht löslich. Die in Wasser

unlöslichen Salze lösen sich meistens in Natrium- oder Kaliumlauge auf. Die Tartrate sind, wie die Weinsäure selbst, rechtsdrehend.

Kaliumtartrat: a. Normales, $K_2C_4H_4O_6$, erhält man durch Sättigen des sauren Salzes mit Kaliumkarbonat. Es löst sich leicht in Wasser und krystallisiert daraus in monoklinen Krystallen.

b. Saures, $\left. \begin{smallmatrix} K \\ H \end{smallmatrix} \right\} C_4H_4O_6$. Dieses Salz ist ein Bestandteil vieler säuerlicher Früchte und Pflanzensäfte, insbesondere aber des Traubensaftes, aus welchem es in den Wein übergeht und hier sich in dem Maße, als beim Lagern desselben der Alkoholgehalt zunimmt, in Gestalt brauner Krusten an der Innenseite der Weinfässer absetzt. Dies ist der rohe Weinstein. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus heissem Wasser, worin er leichter löslich ist als in kaltem, wird er unter Vermittelung von Tierkohle gereinigt und dann als Weinsteinrahm (*Cremor Tartari*) in den Handel gebracht. Der gereinigte Weinstein bildet harte, weisse, monokline Krystalle, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind. Auf der Schwerlöslichkeit dieses Salzes beruht es, daß normale Kaliumsalzlösungen durch eine Weinsäurelösung gefällt werden. Der Weinstein dient als Material zur Bereitung von reinem Kaliumkarbonat, zum Weißsieden von Silberwaren, in der Färberei und Zeugdruckerei.

Kaliumnatriumtartrat oder **Seignettesalz**, $\left. \begin{smallmatrix} K \\ Na \end{smallmatrix} \right\} C_4H_4O_6$. 4 aq., welches man durch Sättigen von Weinstein mit Natriumkarbonat darstellt, krystallisiert in großen rhombischen Prismen. Es wird in der Medizin angewendet.

Kaliumstibiumtartrat oder den **Brechweinstein**, $2 \left(SbO \right) \left. \begin{smallmatrix} K \\ \end{smallmatrix} \right\} C_4H_4O_6 + aq.$, erhält man durch Kochen einer Weinsteinlösung mit Antimontrioxyd. Der Brechweinstein krystallisiert in großen rhombischen Oktaedern, die an der Luft ihr Krystallwasser verlieren und zu einem weissen Pulver zerfallen. Er ist in Wasser, namentlich in heissem, leicht löslich, hat einen metallisch ekelhaften Geschmack und wirkt brechenerregend. Er findet in der Medizin Anwendung.

Traubensäure und **Linksweinsäure**. Die Traubensäure wird aus den Mutterlaugen des Weinstens oder durch 30stündiges Erhitzen von je 30 g Weinsäure mit 3 bis 4 ccm Wasser auf 175^0 gewonnen. Sättigt man eine Lösung der Traubensäure zur Hälfte mit Ammoniak und zur Hälfte mit Natriumlauge, mischt diese zwei Lösungen und läßt krystallisieren, so erhält man zweierlei Krystalle, welche dieselbe Zusammensetzung $\left. \begin{smallmatrix} Na \\ NH_4 \end{smallmatrix} \right\} C_4H_4O_6$, haben und welche isomorph mit Seignettesalz sind. Diese Krystalle unterscheiden sich voneinander dadurch, daß bei den einen ge-

wisse hemiedrisch ausgebildete Endflächen nur auf der rechten, bei den anderen nur auf der linken Seite auftreten, so daß die einen Krystalle genau als das Spiegelbild (nicht Ebenbild) der anderen erscheinen, wie Fig. 17 und 18 zeigen, wo diese Flächen mit $+\frac{P}{2}$ und $-\frac{P}{2}$ bezeichnet sind. Trennt man diese beiden Sorten von Krystallen durch Auslesen und stellt die Säuren daraus dar, so erhält man aus den einen die gewöhnliche Weinsäure oder Rechtsweinsäure, deren Lösung die Fähigkeit besitzt, die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts zu drehen, während die anderen eine ganz ähnliche Säure geben, deren Lösung aber das polarisierte Licht links dreht und welche deshalb Linkswinsäure

Fig. 17.

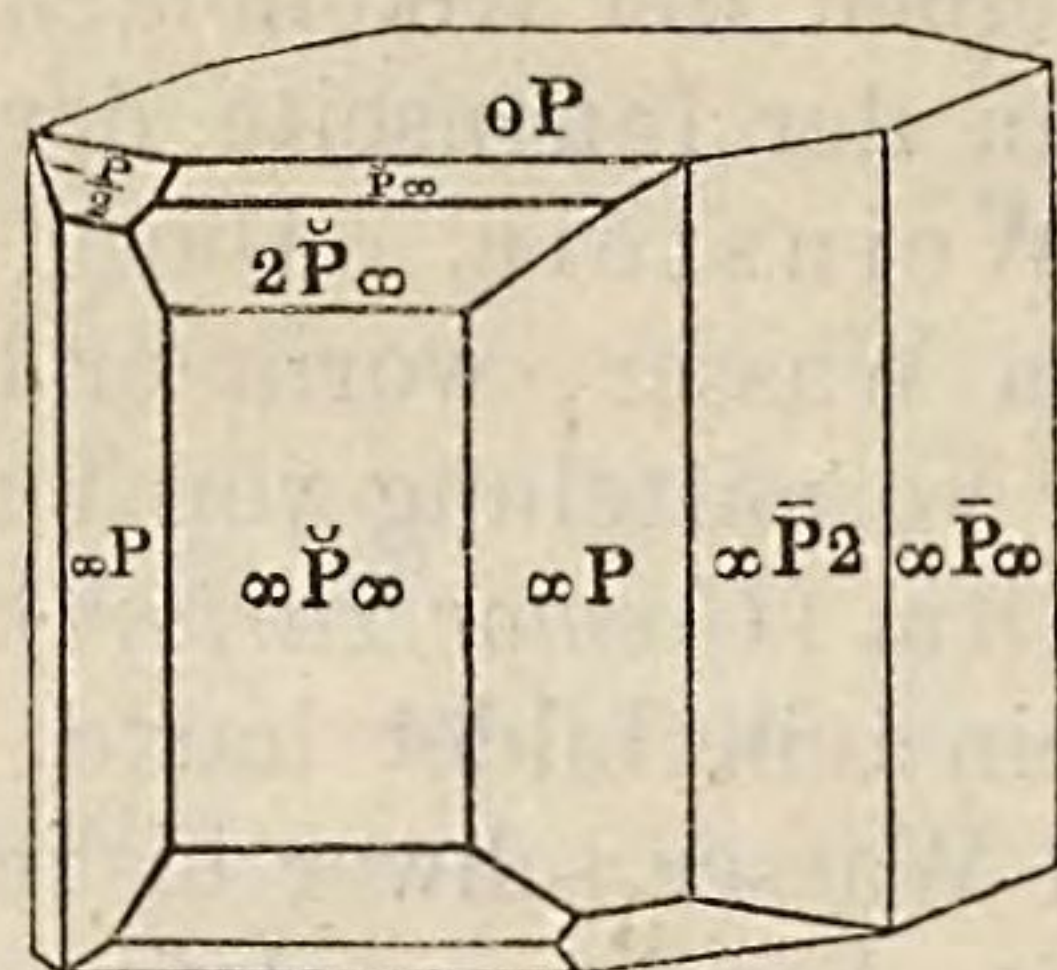
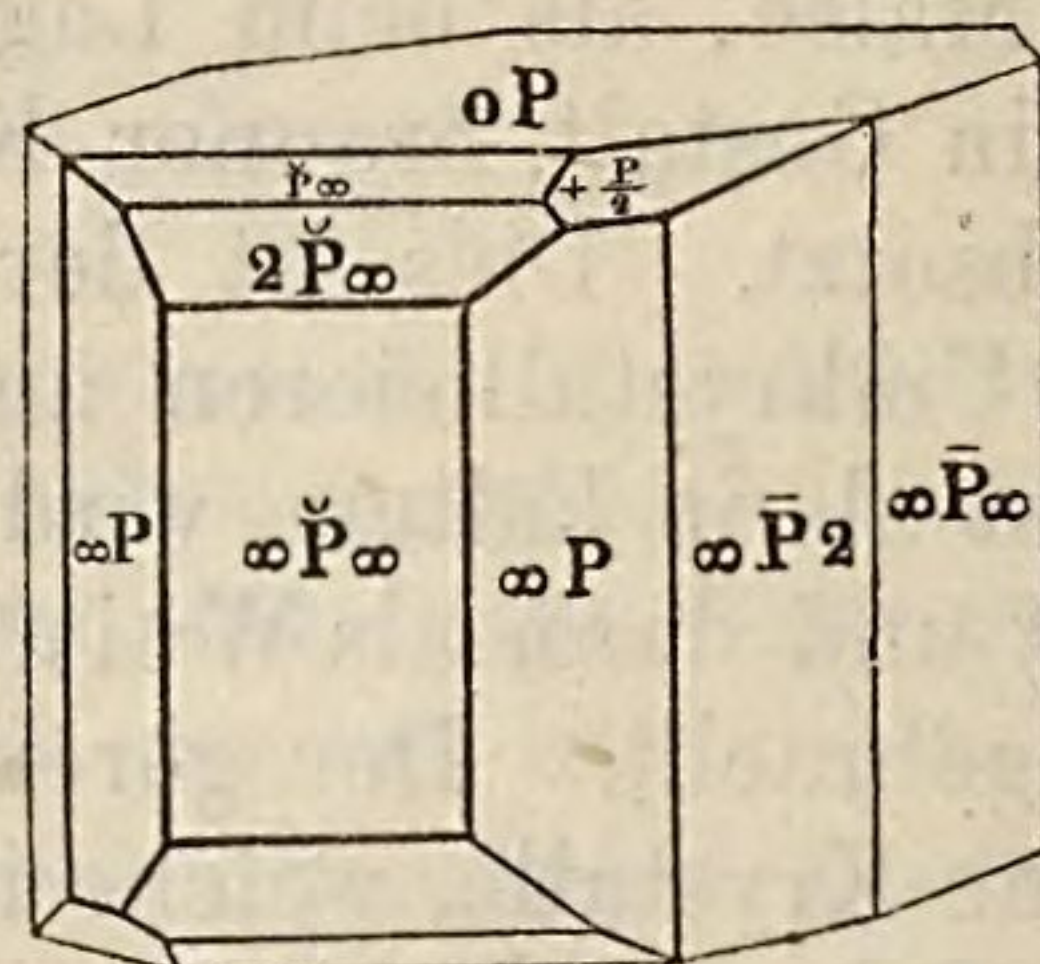


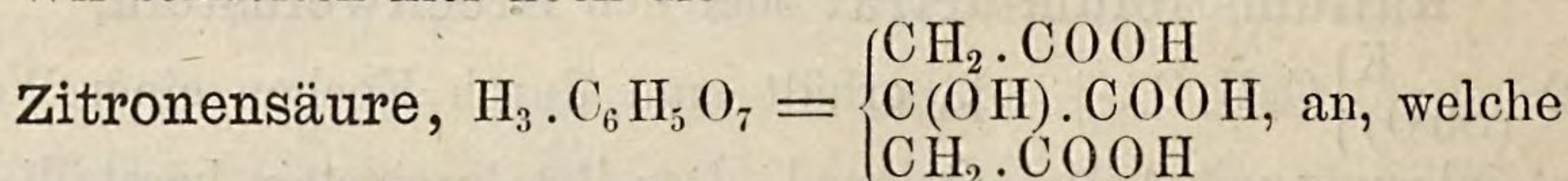
Fig. 18.



genannt wird. Aus der gemischten Lösung von Rechts- und Linkswinsäure krystallisiert wieder Traubensäure aus, deren Lösung optisch unwirksam ist, d. h. kein Drehungsvermögen für den polarisierten Lichtstrahl besitzt. Die Traubensäure ist demnach eine Verbindung der Rechts- und Linkswinsäure. Durch Fermente geht die Traubensäure in Linkswinsäure über, indem dabei die Rechtsweinsäure zersetzt wird, während die Linkswinsäure unverändert bleibt.

Optisch inaktive Weinsäure entsteht beim Erhitzen von 30 Tln. Weinsäure mit 4 Tln. Wasser auf 165° . Sie ist optisch unwirksam, läßt sich aber nicht in Rechts- und Linkswinsäure zerlegen.

Wir schließen hier noch die



gleich der Äpfel- und Weinsäure im Pflanzenreiche sehr verbreitet ist und deren Abkömmlinge in naher Beziehung zur Pyroweinsäure stehen. Am reichlichsten findet man sie im Saft der Zitronen, aus welchem sie durch Aufkochen und Filtrieren, Sättigen mit Calciumkarbonat und Zerlegung des unlöslichen Calciumsalzes mit Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Weinsäure dargestellt wird. Sie krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in großen rhombischen Prismen, die an der Luft allmählich verwitern. Sie hat einen starken, aber angenehm sauren Geschmack und löst sich leicht im Wasser. Beim Erhitzen schmilzt sie und geht unter Abgabe von Wasser in Aconitsäure, $H_3 \cdot C_6 H_3 O_6$, über, eine Säure, die man natürlich in Aconitum- und Equisetumarten findet und die in höherer Temperatur sich in zwei isomere Säuren von der Zusammen-

setzung $H_2 \cdot C_5H_4O_4$, die Itacon- und Citraconsäure zersetzt. Eine dritte Säure von derselben Zusammensetzung, die Mesaconsäure, entsteht durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Zitronensäure. Diese Säuren verbinden sich in wässriger Lösung mit Natriumamalgam zusammengebracht mit dem freiwerdenden Wasserstoff und zwar liefern alle drei ein und dieselbe Säure, nämlich Pyroweinsäure.

Die Zitronensäure erleidet in der Technik und der Medizin dieselbe Anwendung wie die Weinsäure.

Citrate oder zitronensaure Salze. Die Zitronensäure bildet als vieratomige trihydrische Säure mit Basen drei Reihen von Salzen, je nachdem 1, 2 oder alle 3 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind. Von den normalen Salzen sind hauptsächlich die Alkalisalze in Wasser löslich, von den sauren sind die meisten Salze in Wasser löslich (das saure Kaliumcitrat ist nicht wie das entsprechende Tartrat schwerlöslich). Calciumcitrat ist in kaltem Wasser etwas löslich, in kochendem fast unlöslich. Sättigt man daher eine Auflösung von Zitronensäure mit Kalkwasser, so bleibt die Flüssigkeit klar, beim Kochen aber entsteht ein Niederschlag von Calciumcitrat, der sich beim Erkalten wieder zum größten Teil auflöst.

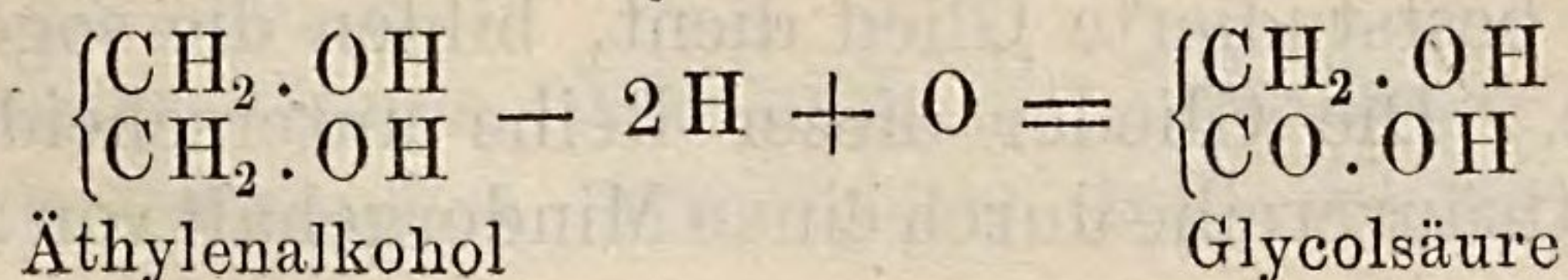
IV. Verbindungen der dreiwertigen (drei- und einwertigen) Radikale.

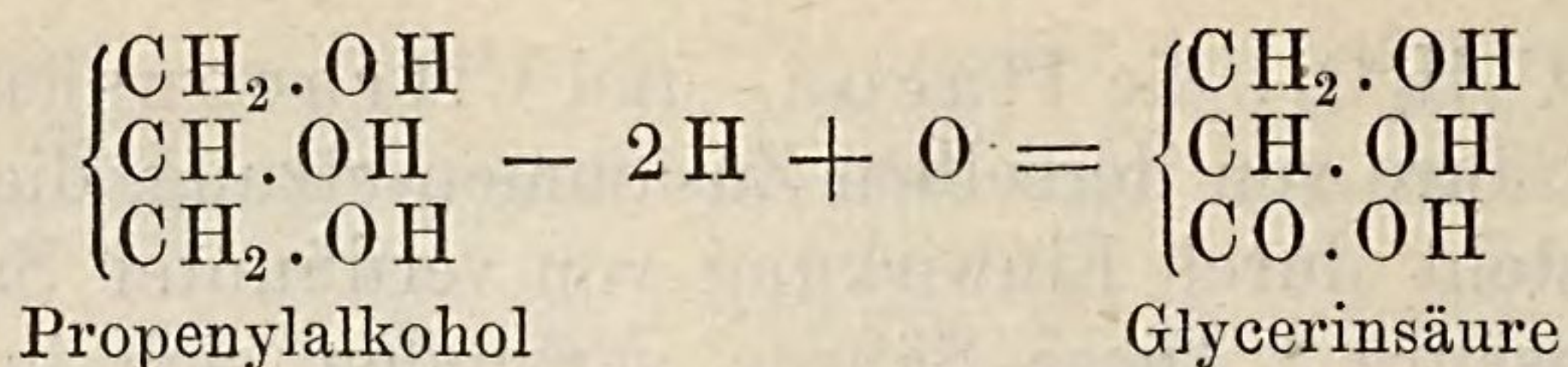
§. 41. Übersicht über die wichtigsten Verbindungen der drei- und einwertigen Radikale.

Wie aus den einwertigen Alkoholradikalen durch Entziehung eines Atoms Wasserstoff eine homologe Reihe zweiwertiger Radikale entsteht, so entsteht aus den zweiwertigen durch Entziehung eines Atoms Wasserstoff eine homologe Reihe dreiwertiger Radikale von der Formel C_nH_{2n-1} (s. S. 15).

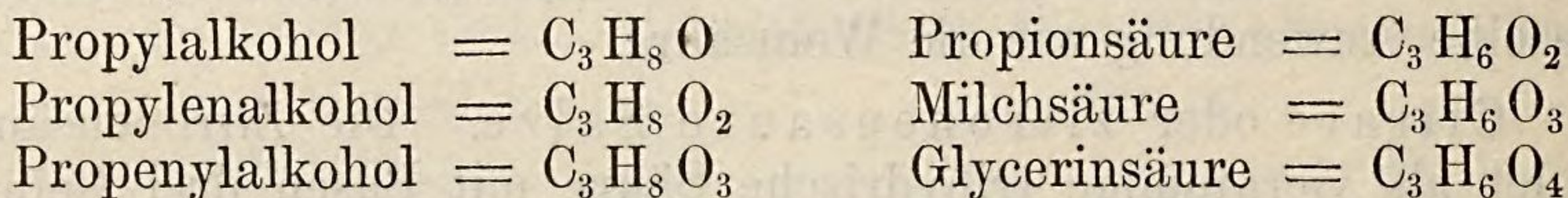
Methenyl- und Äthenylalkohol sind noch nicht dargestellt worden und Butenyl-, Amenyl- und Hexenylalkohol sind noch sehr wenig untersucht. Genauer kennt man bis jetzt nur den Propenylalkohol, $C_3H_5(OH)_3$, gewöhnlich kurzweg Glycerin genannt.

Aus dem Glycerin erhält man durch geeignete Behandlung mit Salpetersäure die dreiatomige monohydrische Glycerinsäure, $H \cdot C_3H_3(OH)_2O_2$, welche zu ihm in demselben Verhältnisse steht, wie die Glycolsäure zum Äthylenalkohol:





Zu den zwei- und einwertigen Alkoholen von gleichem Kohlenstoffgehalt steht der Propenylalkohol in einer sehr einfachen Beziehung, in derselben, in welcher die Glycerinsäure zur Milchsäure und Propionsäure steht:



Man sieht, daß durch einfachen Austritt von Sauerstoff der Propenylalkohol in Propylenalkohol und dieser in Propylalkohol übergehen könnte, ebenso wie die Säuren durch dieselbe Reaktion ineinander übergeführt werden können. In der That kann man den Propenylalkohol in den Propylenalkohol und diesen in Propylalkohol verwandeln, ebenso, wie man Glycerinsäure und Milchsäure in Propionsäure übergeführt hat.

Die dreiwertigen Radikale können auch, indem sich zwei Kohlenstoffatome mit je zwei Verwandtschaftseinheiten aneinanderketten, als einwertige Radikale fungieren. Die Verbindungen dieser Radikale stehen daher zu den Alkylenen in derselben Beziehung, wie die der einwertigen Radikale zu den Paraffinen. Man unterscheidet auch hier primäre, sekundäre und tertiäre Verbindungen. Die wichtigsten hierher gehörigen Alkohole und Säuren sind:

Vinylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	—	—
Allylalkohol	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Acrylsäure	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$
—	—	Crotonsäure	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$
—	—	Angelicasäure	$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$
—	—	Brenzterebinsäure	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$
—	—	Cimicinsäure	$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2$
—	—	Hypogaeasäure	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$
—	—	Ölsäure	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
—	—	Erucasäure	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}\text{O}_2$

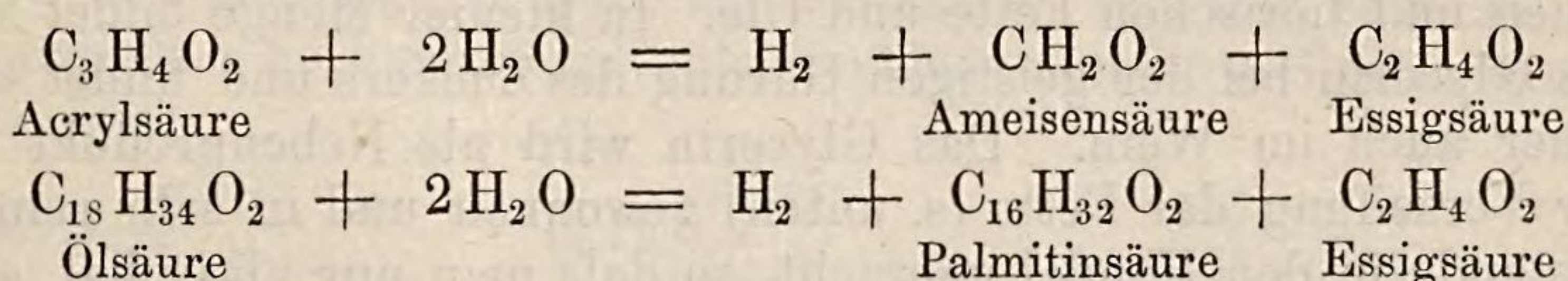
Von den Alkoholen dieser Radikale ist nur der des Allyls, der Allylalkohol, $\text{C}_3\text{H}_5.\text{OH}$, genauer untersucht. Als wasserstoffärmere Verbindungen können sich die Allylverbindungen mit Wasserstoff, den Elementen der Chlorgruppe u. s. w. vereinigen, wodurch sie entweder in Propyl- oder Propenylverbindungen übergeführt werden.

Die hierher gehörigen Säuren, als deren Repräsentant die Ölsäure, das beststudierte Glied dient, bilden die sogenannte Ölsäurereihe. Die Glieder dieser Reihe unterscheiden sich von denen der Fettsäurereihe durch einen Mindergehalt von zwei Atomen

Wasserstoff. Sie sind theils fest, theils flüchtig, die festen stets leicht schmelzbar, die flüssigen zum Theile flüchtig. Die meisten von ihnen finden sich als Bestandtheile der Fette.

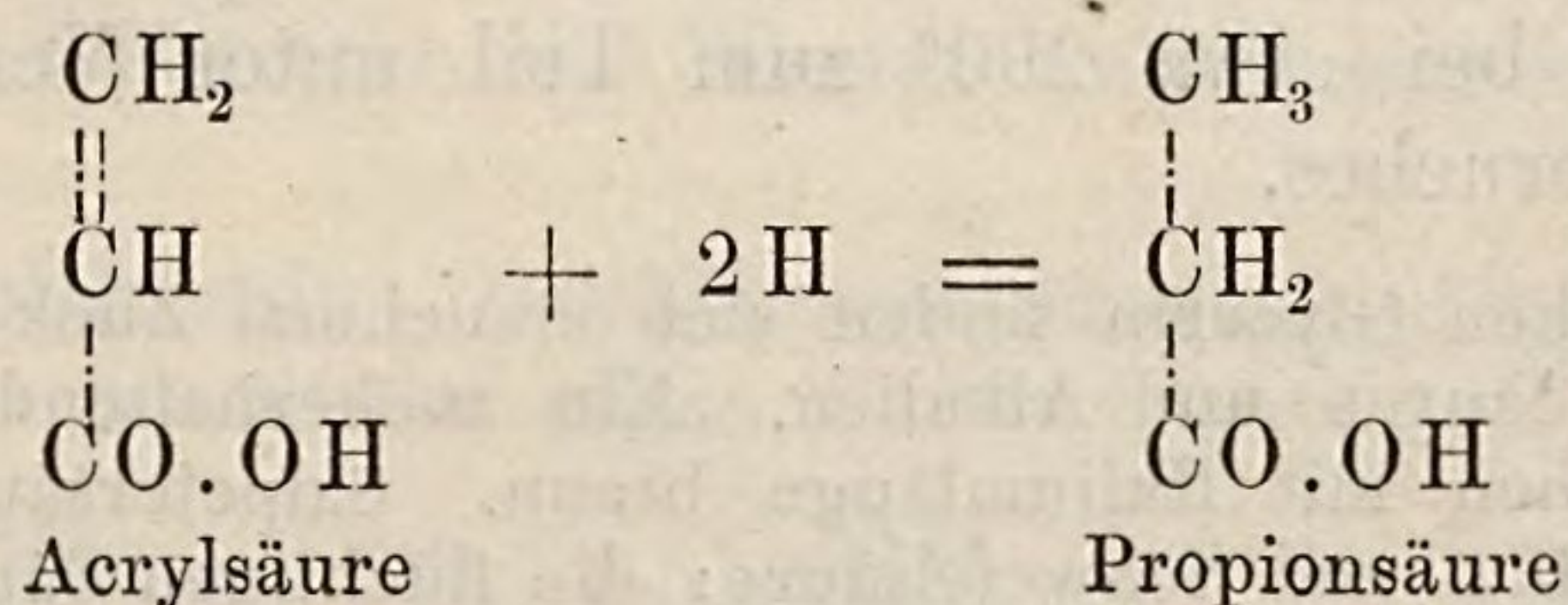
Die Ölsäuren sind zerleglicher und unbeständiger als die festen und flüchtigen Säuren der Fettsäurereihe und sind deshalb schwierig rein darzustellen. Sie oxydieren sich namentlich leicht an der Luft unter Bildung von gelb- bis braungefärbten, zähflüssigen übelriechenden Substanzen. Diese Veränderungen erleiden sie namentlich, wenn sie in den Fetten eiweißartige Stoffe als Verunreinigung finden und die Fette nehmen dadurch einen unangenehmen Geruch und Geschmack an, den man bei den sogenannten ranzigen Fetten antrifft.

Alle hierher gehörigen Säuren zerfallen, wenn sie mit schmelzendem Kaliumhydroxyd behandelt werden, unter Aufnahme von Wasser in Essigsäure und in eine Säure aus der Fettsäurereihe, welche zwei Atome Kohlenstoff weniger enthält, als die mit Kaliumhydroxyd geschmolzene Säure, unter gleichzeitigem Freiwerden von Wasserstoff; z. B.:



Nach diesen Umsetzungen kann man die Ölsäuren als Essigsäure betrachten, in welcher 2 At. Wasserstoff durch ein zweiwertiges Alkoholradikal ersetzt sind. So wäre die Acrylsäure, $\begin{Bmatrix} \text{CH}(\text{CH}_2) \\ \text{CO.OH} \end{Bmatrix}$, d. h. Essigsäure, in der 2 At. Wasserstoff durch Methylen ersetzt sind, die Ölsäure, $\begin{Bmatrix} \text{CH}(\text{C}_{16}\text{H}_{32})'' \\ \text{CO.OH} \end{Bmatrix}$, d. h. Essigsäure, in der 2 At. Wasserstoff durch Cetylen ersetzt sind.

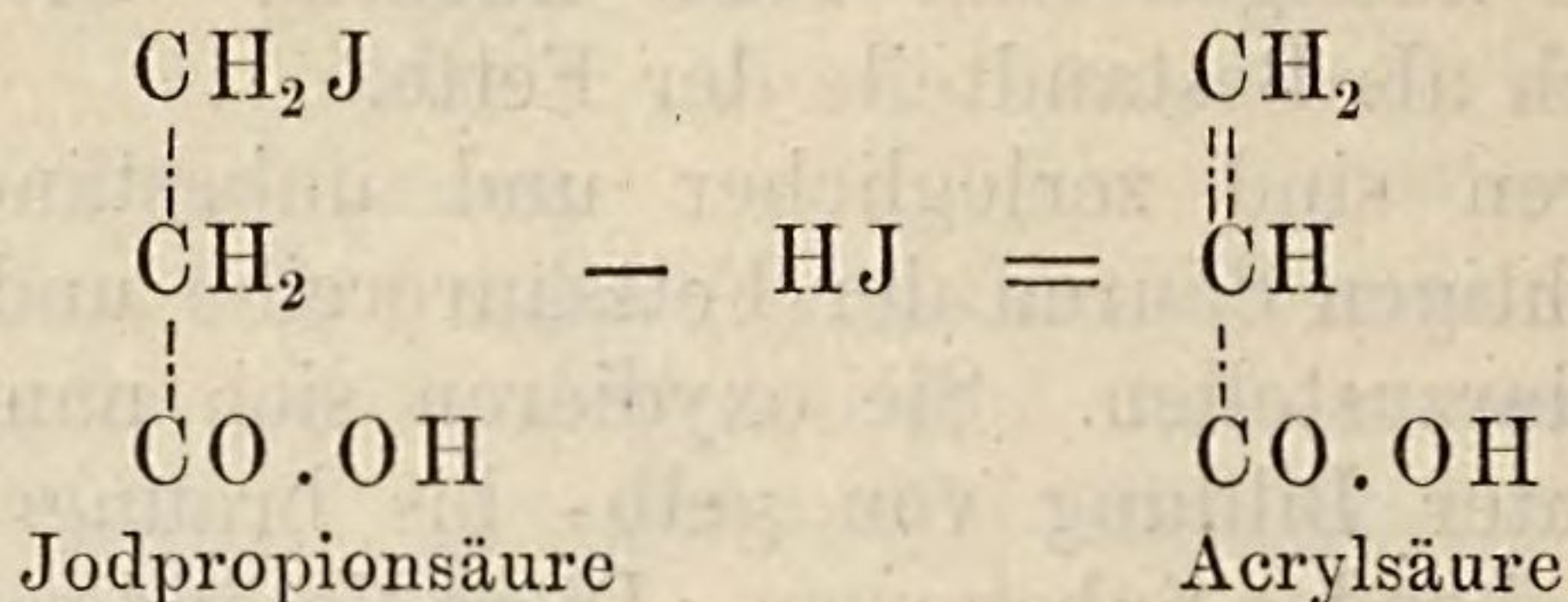
Die Säuren verbinden sich direkt mit Wasserstoff und Brom und gehen dadurch in die entsprechenden Säuren der Fettsäurereihe über; so liefert Acrylsäure mit Natriumamalgam behandelt Propionsäure:



Man kann demnach aus der Ölsäurereihe in die Reihe der Fettsäuren übergehen.

Umgekehrt können aber auch die Fettsäuren in Säuren der Ölsäurereihe verwandelt werden; so geht Monojodpropionsäure

beim Erhitzen unter Austritt von Jodwasserstoffsäure in Acrylsäure über:



1. Verbindungen des Propenyls, C_3H_5 .

§. 42. **Glycerin** oder **Propenylalkohol** (Ölsüßs), $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$
 oder $\begin{cases} \text{CH}_2.\text{OH} \\ \text{CH}.\text{OH} \\ \text{CH}_2.\text{OH} \end{cases}$, findet sich als solches selten (in altem Palmöl),

aber die zusammengesetzten Äther desselben mit den Fettsäure- und Ölsäureradikalen sind die Hauptbestandteile der natürlichen pflanzlichen und tierischen Fette und Öle. In kleiner Menge bildet sich das Glycerin bei der geistigen Gärung des Zuckers und findet sich daher auch im Wein. Das Glycerin wird als Nebenprodukt bei der Verseifung der Fette (s. unten) gewonnen und in sehr reinem Zustande in den Handel gebracht, so daß man nur nötig hat, eine bessere Sorte des käuflichen Glycerins im Wasserbade anhaltend zu erwärmen, dann im Ölbade kurze Zeit auf 140°C . zu erhitzen und so das anhängende Wasser wegzuschaffen, um reines Glycerin zu erhalten.

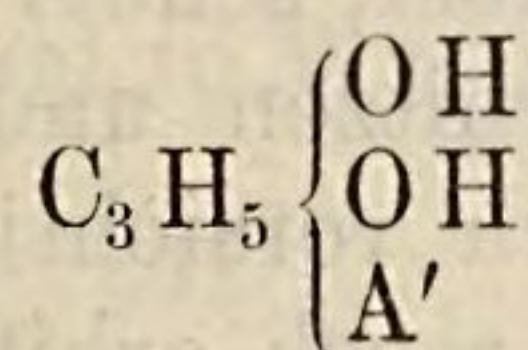
Das Glycerin ist eine farb- und geruchlose, sirupdicke Flüssigkeit, welche in niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt. Es besitzt einen deutlich süßen Geschmack, ein V.-G. von 1,27, zieht leicht Feuchtigkeit aus der Luft, mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und Alkohol, ist aber in Äther unlöslich. Viele Substanzen werden von Glycerin gelöst: Jod, Alkalien und alkalische Erden, Natriumchlorid, Bleioxyd, Kupfervitriol. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich ein Teil mit den Wasserdämpfen, für sich erhitzt, destilliert es bei etwa 290° zum Teil unter Verbreitung eines stechenden Geruches.

Im käuflichen Glycerin finden sich manchmal Zucker, Salpetersäure, flüchtige fette Säuren und Alkalien. Ein zuckerhaltendes Glycerin färbt sich beim Kochen mit Kaliumlauge braun. Salpetersäure entdeckt man mittels Ferrosulfat und Schwefelsäure; die flüchtigen Säuren erkennt man am Geruche, wenn man das Glycerin mit Salzsäure versetzt; die Alkalien findet man beim Einäschern des Glycerins.

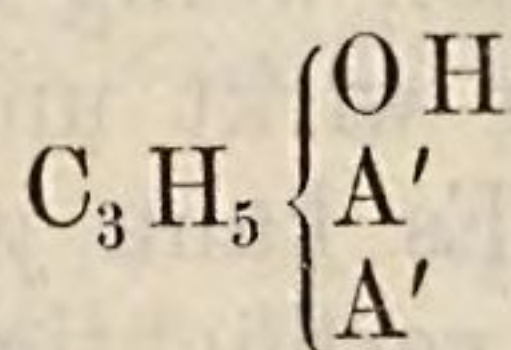
Das Glycerin findet sehr ausgedehnte Anwendung: man benutzt es als äußerliches Heilmittel, zum Geschmeidigmachen der

Haut, als Zusatz zu Pomaden, Seifen und Salben, zum Aufnehmen von Blütengerüchen statt fettem Öle, als Konservationsmittel für pflanzliche und tierische Stoffe, als Schmiermittel bei Maschinen und Uhren, zum Versüßen der Liköre und als Zusatz zu Fruchtessenzen, als Zusatz zum Modellierthon, um das rasche Austrocknen zu verhindern, in verdünntem Zustande, weil die wässrige Lösung desselben weniger leicht als Wasser gefriert, zum Füllen der Gasuhren und zu manchen anderen Zwecken

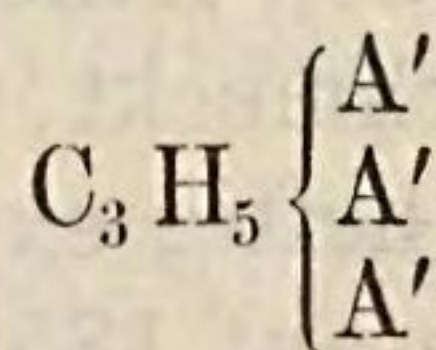
Zusammengesetzte Äther des Glycerins. Das Glycerin bildet mit den Säuren drei Reihen zusammengesetzter Äther. Man nennt dieselben Glyceride und unterscheidet:



Monoglycerid

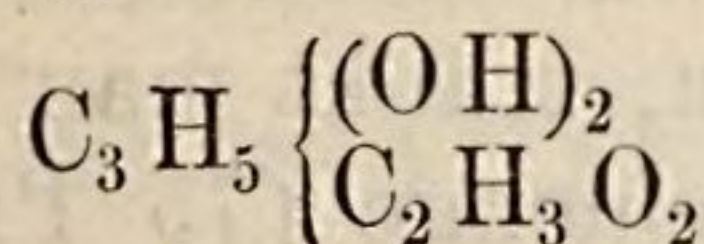


Diglycerid

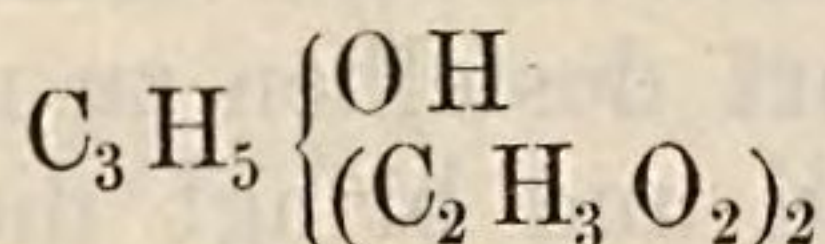


Triglycerid

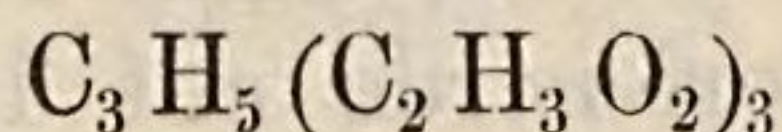
wo A' ein beliebiges einwertiges Säureradikal (Säurerest) bezeichnet. Man bezeichnet solche Salze auch dadurch, daß man die Anfangsilben des lateinischen Namens der Säuren mit der Endsilbe in kombiniert. So heißen z. B. die Verbindungen des Glycerins mit Essigsäure:



Monacetin



Diacetin

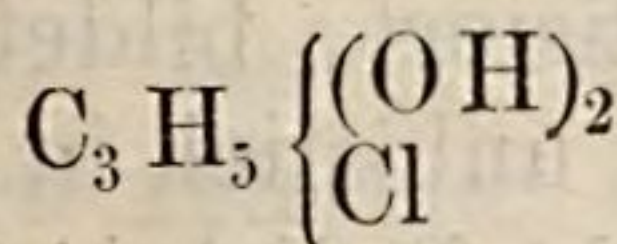


Triacetin

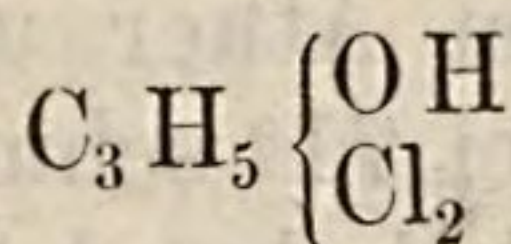
In den natürlichen Fetten sind alle drei Hydroxyle durch Säureradikale, aber niemals durch drei gleichnamige Säureradikale, sondern durch die Radikale zweier oder dreier Säuren der Fettsäurereihe oder Ölsäurereihe substituiert.

Die meisten Glyceride kann man durch passendes Erwärmen der Säuren mit Glycerin, ferner durch Einwirkung der Salzsäure auf eine Mischung des Glycerins mit der Säure, endlich zuweilen auch bei der Zersetzung des entsprechenden Äthyläthers durch Glycerin erhalten, in welchem letzterem Falle sich Äthylalkohol bildet. Die Glyceride sind entweder neutrale, ölartige Flüssigkeiten, Öle, meist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Äther, oder feste oder festweiche, in Wasser unlösliche, krystallinische Stoffe.

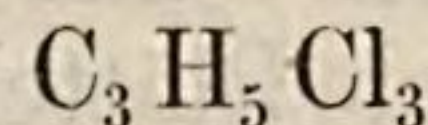
Propenylchloride. Das Glycerin bildet drei Chloride, welche Chlorhydrine genannt werden:



Monochlorhydrin



Dichlorhydrin

Trichlorhydrin oder
Propenylchlorid

Mono- und Dichlorhydrin erhält man durch Erhitzen von Glycerin mit Salzsäure. Aus dem Dichlorhydrin läßt sich durch

Einwirkung von Phosphorpentachlorid das Trichlorhydrin darstellen.

Propenylnitrat oder **Trinitrin**, $C_3H_5(NO_3)_3$, bildet sich bei Einwirkung eines kalten Gemisches von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin. Man läßt das letztere unter Umrühren langsam in das Gemisch der Säuren einfließen, mit der Vorsicht, daß die Temperatur 30° nicht übersteigt und gießt das Produkt nach länger fortgesetztem Rühren in Soda gelöst enthaltendes kaltes Wasser. Das Trinitrin scheidet sich als eine ölartige Flüssigkeit vom V.-G. 1,6 ab, die geruchlos ist, sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in Wasser löst, scharf aromatisch schmeckt, sehr giftig wirkt und beim Erhitzen und durch Schlag heftig explodiert. Es kann jedoch durch vorsichtiges Erwärmen auf 185° zum Teil verflüchtigt werden; rasch erhitzt, zersetzt es sich unter heftiger Explosion. Überhaupt ist der Körper gegen Temperaturerhöhung weniger empfindlich als gegen starken Schlag.

Das Trinitrin wird im großen dargestellt und unter dem Namen Nitroglycerin oder Nobels Sprengöl zu Sprengarbeiten benutzt; seine Anwendung verlangt jedoch Vorsicht. Um die Gefahr beim Transport desselben zu mindern, tränkt man Infusorienerde mit Trinitrin und bringt dieses Gemenge (75 Proz. Trinitrin und 25 Proz. Infusorienerde), welches gegen Stöße und Erschütterungen unempfindlich ist, unter dem Namen Dynamit in den Handel. Es wirkt ungefähr 15- bis 20mal so stark wie Schießpulver.

Propenylpalmitinat oder **Tripalmitin**, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$, gewöhnlich kurzweg Palmitin genannt, wird am besten aus Palmöl dargestellt, indem man dieses auspresst, den Rückstand mit Alkohol wäscht und aus Äther umkrystallisiert. Es bildet kleine perlglänzende Krystalle, die bei 61° schmelzen, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, wohl aber in kochendem, leicht löslich in Äther.

Propenylstearinat oder **Tristearin**, $C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$, erhält man aus Ochsen- oder Hammeltalg, indem man denselben mehrmals mit kaltem Äther behandelt, welcher Tripalmitin und Triolein auflöst, Tristearin aber größtenteils ungelöst läßt. Das Tristearin, aus kochendem Äther umkrystallisiert, bildet weiße glänzende Blättchen, die bei 71° schmelzen, ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Äther.

2. Verbindungen des Allyls, $(C_3H_5)'$, und der höheren Homologen.

§. 43. Allylalkohol, $C_3H_5.OH$ oder $\begin{array}{c} CH_2 \\ || \\ CH \\ | \\ CH_2.OH \end{array}$, erhält man

durch Erhitzen eines Gemenges von Glycerin und Oxalsäure auf 190° , wobei zuerst Monoformin entsteht, welches sich bei stärkerem Erhitzen in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Allylalkohol zerlegt:



Es geht Allylalkohol mit verschiedenen anderen Substanzen gemengt über, von denen man ihn durch Rektifizieren und Behandeln mit Ätzkali trennt.

Allylalkohol bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 97° siedet und sich in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Äther mischt. Schwefelsäure verbindet sich damit zu Allylschwefelsäure, $\begin{array}{c} C_3H_5 \\ | \\ H \end{array} \left\{ SO_4 \right.$. Natrium löst sich darin unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumallylat, $C_2H_5.ONa$, welches mit Allyljodid den Allyläther, $(C_2H_5)_2O$, und mit Äthyljodid den Allyläthyläther, $\begin{array}{c} C_3H_5 \\ | \\ C_2H_5 \end{array} \left\{ O \right.$, gibt.

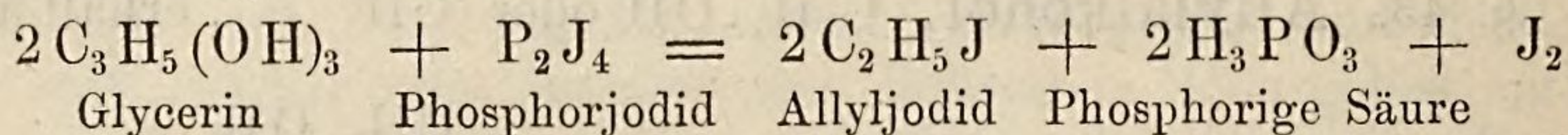
Allylsulfid, $(C_3H_5)S_2$, ist der Hauptbestandteil des Knoblauchöls, welches durch Destillation aus Knoblauch (*Allium sativum*) erhalten wird. Künstlich erhält man es durch Eintropfen von Allyljodid in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfid und Ausfällen mit Wasser. Das Allylsulfid riecht intensiv nach Knoblauch, siedet bei 140° und ist in Wasser unlöslich.

Allylthiocarbimid oder **Allylsenföl**, $\begin{array}{c} (C_3H_5)' \\ (CS)'' \end{array} \left\{ N \right.$, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Senföles, das durch Digerieren und Destillieren von gemahlenem schwarzem Senf mit Wasser erhalten wird. Künstlich kann es durch Destillation von Allyljodid mit Kaliumsulfocyanat dargestellt werden. Es ist eine farblose, außerordentlich scharf riechende und die Augen zu Thränen reizende Flüssigkeit, die bei 151° siedet, sich nicht in Wasser, aber in Alkohol und Äther löst, und die auf der Haut Blasen zieht.

Das Senföl sowie der sogenannte Senfteig (mit warmem Wasser zu einem Brei angerührter gepulverter Senfsamen), der

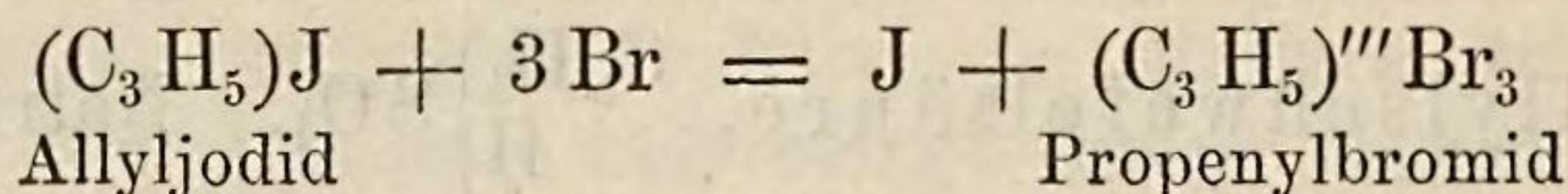
seine Wirkung der Entwicklung von Senföl verdankt, wird in der Medizin als blasenziehendes Mittel angewendet. Auch die als Speisewürze angewendeten Tafelsenfe verdanken ihre Eigenschaften zum Teil dem ätherischen Senföle.

Allyljodid, C_3H_5J , wird durch Einwirkung von Phosphorjodid auf Glycerin erhalten:

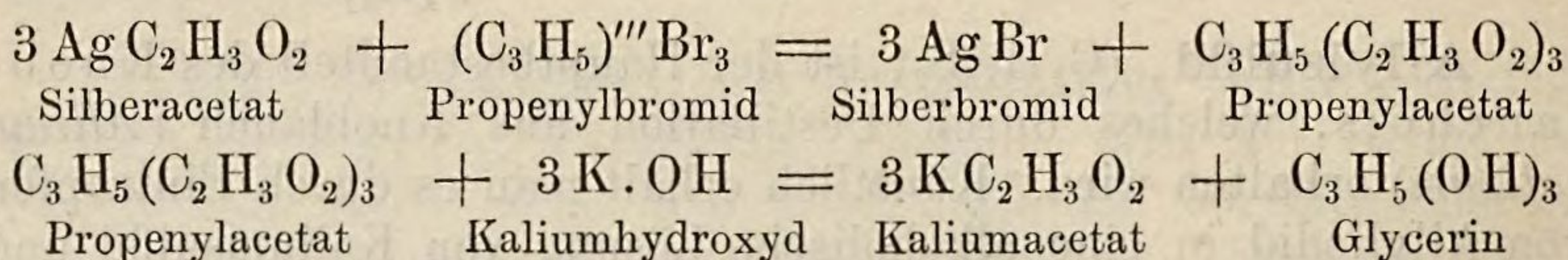


Das Allyljodid ist eine farblose, bei 102° siedende, schwere, senfartig riechende, in Wasser unlösliche, aber in Alkohol und Äther lösliche Flüssigkeit. Durch Behandlung mit Silbersalzen lassen sich aus demselben leicht die verschiedenen Säureäther darstellen. Aus diesen läßt sich dann auch der Allylalkohol abscheiden.

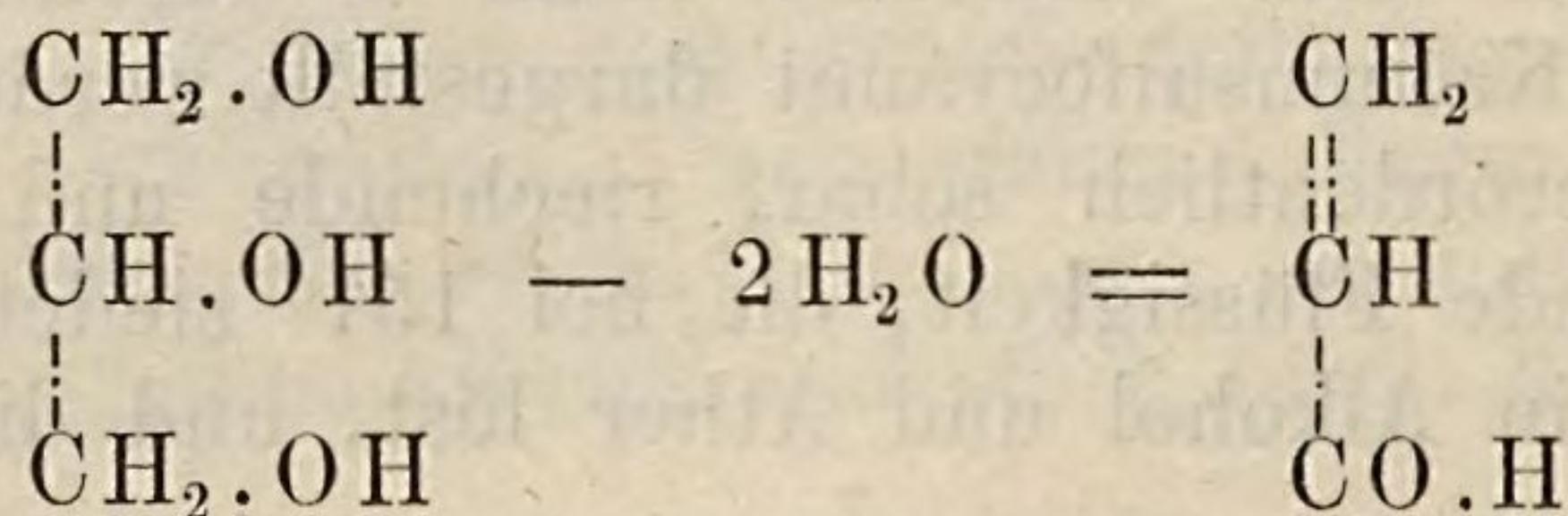
Wie man sieht, kann man aus Propenylverbindungen Allylverbindungen erzeugen. Umgekehrt können aber auch die Allylverbindungen in Propenylverbindungen verwandelt werden. Behandelt man z. B. Allyljodid mit Brom, so verwandelt es sich unter Abscheidung von Jod in Propenylbromid:



Das Propenylbromid erzeugt mit Silberacetat Silberbromid und Triacetin, welches letztere beim Behandeln mit Ätzkali wieder Glycerin liefert:



§. 44. **Acrylaldehyd** oder **Acrolein**, $C_3H_4O = C_3H_3O.H$, entsteht aus dem Allylalkohol, wenn demselben durch oxydierende Körper 2 At. Wasserstoff entzogen werden. Dieselbe Verbindung entsteht durch Austritt von Wasser aus Glycerin bei der trockenen Destillation des letzteren, sowie bei Zersetzung der gewöhnlichen Fette (Glyceride) durch Wärme:



Der widrige Geruch, der beim Anbrennen der Fette wahrnehmbar wird, rührt von Acrolein her.

Das Acrolein ist eine farblose, bei 53° siedende Flüssigkeit von unerträglichem, Nase und Augen schmerzhaft angreifendem Geruch, mit Alkohol und Äther in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser wenig löslich. Durch oxydierende Körper verwandelt es sich rasch in

Acrylsäure, $\text{H} \cdot \text{C}_3 \text{H}_3 \text{O}_2 = \begin{Bmatrix} \text{CH}(\text{CH}_2)'' \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{Bmatrix}$. Dieselbe ist eine farblose Flüssigkeit mit der Essigsäure ähnlichem Geruche, siedet bei 140° und ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar. Behandelt man sie mit Natriumamalgam, so geht sie durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff in Propionsäure über.

§. 45. **Ölsäure**, $\text{H} \cdot \text{C}_{18} \text{H}_{33} \text{O}_2 = \begin{Bmatrix} \text{CH}(\text{C}_{16} \text{H}_{32})'' \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{Bmatrix}$, ist als Säure-äther des Glycerins, wie schon oben angeführt, in vielen Fetten, namentlich in flüssigen Fetten enthalten. Um sie darzustellen wird Mandel- oder Olivenöl mit Kaliumlauge gekocht, die erhaltene Lösung der betreffenden Kaliumsalze mit Salzsäure zersetzt und das abgehobene Säuregemisch von Ölsäure und fetten Säuren mit Bleioxyd einige Stunden auf 100° erhitzt. Die erhaltenen Bleisalze werden mit Äther behandelt, wobei das Bleioleat allein in Lösung geht; durch Zersetzung desselben mit Salzsäure wird daraus die Ölsäure erhalten.

Die Ölsäure ist in gewöhnlicher Temperatur flüssig, farblos, von öliger Konsistenz, ohne Geruch und Geschmack, reagiert nicht sauer, löst sich in Alkohol und Äther in allen Verhältnissen, erstarrt bei 0° zu einer weissen krystallinischen Masse und schmilzt dann erst bei 14°. Sie ist eine nichtflüchtige, d. h. nicht ohne Zersetzung flüchtige Säure. Mit überhitztem Wasserdampf ist sie bei 250° flüchtig und durch schmelzendes Kaliumhydroxyd wird sie, wie schon erwähnt, in Essigsäure und Palmitinsäure gespalten. An der Luft nimmt sie rasch Sauerstoff auf und bildet eine gelbe, ölartige Säure von stark saurer Reaktion. Leitet man Salpetrigsäureanhydrid in Ölsäure, so erstarrt dieselbe zu einer Krystallmasse, die eine neue Säure, die Elaidinsäure, darstellt, welche aber mit der Ölsäure isomer ist. Dieselbe schmilzt bei 45°, ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht in Äther; sie krystallisiert aus warmer alkoholischer Lösung beim Abkühlen in schönen, perlmutterglänzenden Tafeln. Von der Ölsäure unterscheidet sie sich wesentlich noch dadurch, dass sie in einer sauerstofffreien Atmosphäre unverändert destillierbar ist.

Die Öle, wie Mandelöl, Olivenöl, Rapsöl etc., welche den normalen Propenyläther der Ölsäure, das Triolein, enthalten, zeigen gegen Salpetrigsäureanhydrid ein ähnliches Verhalten. Sie bleiben, der Luft ausgesetzt, lange dünn und flüssig, ohne sich zu

verändern und sind deshalb als Reibung verhindernde Mittel bei feinen Maschinenteilen brauchbar. Man nennt sie nichttrocknende Öle oder Schmieröle. Einige andere Öle werden mit Salpetrigsäureanhydrid nicht fest, sie enthalten statt Ölsäure eine eigene, der Ölsäure nicht homologe Säure, die Leinölsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, welche dünnflüssig ist, an der Luft aber unter Sauerstoffaufnahme rasch zähe und dickflüssig wird. Dünne Lagen davon bilden allmählich einen firnisartigen Überzug. Solche Öle, welche man trocknende Öle oder Firnisöle nennt, sind Lein-, Nufs-, Hanf-, Mohn- und Ricinusöl.

Oleate oder ölsaure Salze. Die Alkalisalze sind in Wasser löslich und werden durch viel Wasser zerlegt. Sie sind Bestandteile aller Seifen. Die übrigen Salze sind in Wasser schwerer löslich oder unlöslich.

Propenyloleat oder **Triolein** (Olein), $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$, kommt besonders in den flüssigen Fetten vor. Kühlt man dieselben, am besten Olivenöl, ab, so ist der flüssig bleibende Teil der Hauptsache nach Triolein. Dasselbe ist farb- und geruchlos, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in kaltem Alkohol, in Äther aber in jedem Verhältnisse löslich. Es erstarrt erst bei -5° zu einer Krystallmasse.

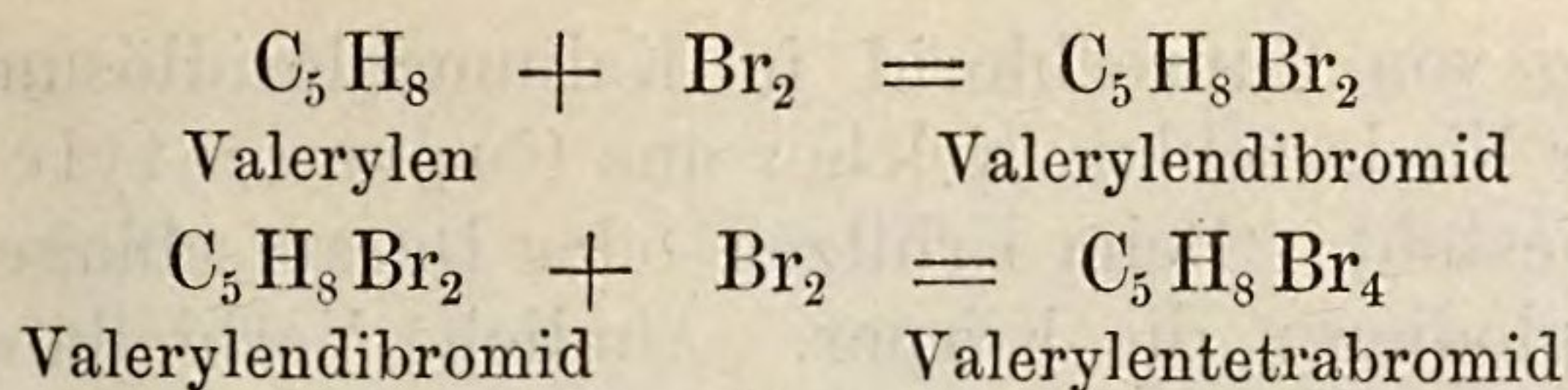
V. Verbindungen der vierwertigen (zwei- und vierwertigen) Radikale.

§. 46. Die dreiwertigen Alkoholradikale oder die davon abgeleiteten wasserstoffärmeren einwertigen Radikale können durch Verlust von 1 At. Wasserstoff in eine Reihe vierwertiger, resp. zweiwertiger Radikale von der Formel C_nH_{2n-2} übergehen. Die Glieder dieser Reihe, welche man nach dem beststudierten Gliede die Acetylenreihe nennt, sind folgende:

Acetylen	C_2H_2	Önanthyliden	C_7H_{12}
Allylen	C_3H_4	Capryliden	C_8H_{14}
Crotonylen	C_4H_6	Decenylen	$C_{10}H_{18}$
Valerylen	C_5H_8	Benylen	$C_{15}H_{28}$
Hexoylen	C_6H_{10}	Cetenylen	$C_{16}H_{30}$

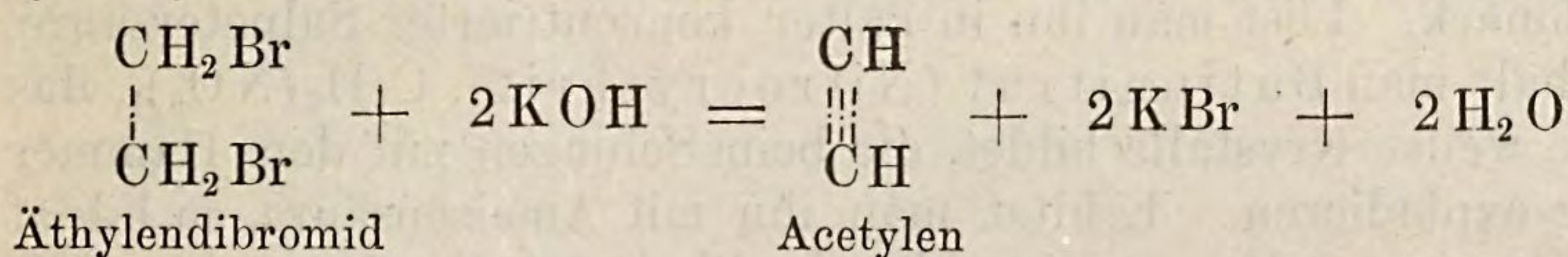
Die ersten zwei sind Gase, die übrigen flüchtige Flüssigkeiten. Man kennt sie im freien Zustande und in manchen Verbindungen, aber ihre Alkohole sind nicht bekannt.

Behandelt man diese Kohlenwasserstoffe mit Brom, so nehmen sie zuerst 2 At. Brom auf und verwandeln sich in Dibromide, welche sich nochmals mit 2 At. Brom verbinden können und so in Tetrabromide übergehen, z. B.:



Es ist anzunehmen, daß bei der Einwirkung des Broms auf diese Radikale die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome teilweise in einfach gebundene übergehen.

Die vierwertigen Radikale lassen sich leicht aus den Bromiden und Jodiden der zweiwertigen Radikale erhalten, indem man dieselben mit einer kochenden konzentrierten Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol erhitzt:



§. 47. **Acetylen** oder **Äthin**, $\text{C}_2\text{H}_2 = \begin{array}{c} \text{CH} \\ ||| \\ \text{CH} \end{array}$. Dieser Körper ist

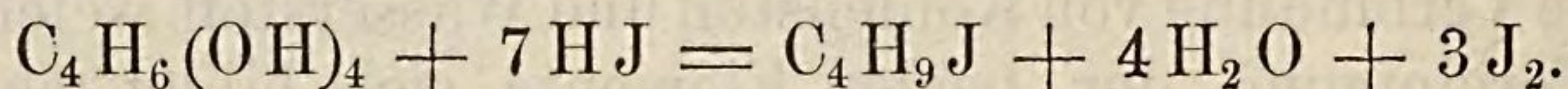
die einzige Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff, welche durch direkte Vereinigung der beiden Elemente sich bildet (vgl. u. Ch. S. 214). Acetylen tritt immer auf, wenn kohlen- und wasserstoffhaltige Körper unvollständig verbrennen. Es bildet sich ferner, wenn zahlreiche organische Verbindungen, wie Äther, Alkohol, Aldehyd, Chloroform, Äthylen und höher zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt werden. Im Leuchtgas sind stets geringe Mengen von Acetylen enthalten. Es bildet sich daraus auch in reichlicher Menge durch Verbrennung desselben mit rufsender Flamme, also bei ungenügendem Luftzutritt. Läßt man die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenschen Brenners nach starker Verkleinerung derselben durch geringe Bewegung der Luft zurückschlagen, so daß das Gas an der Ausströmungsöffnung im Innern des Messingsrohres mit kleiner leuchtender Flamme fortbrennt, so bemerkt man bald einen starken Geruch nach Acetylen, der so intensiv ist, daß man dadurch leicht erkennen kann, daß und wo eine Gasflamme zurückgeschlagen ist.

Die Darstellung des Acetylens aus dem Äthylenbromid wurde schon oben erwähnt.

Das Acetylen ist ein farbloses, widrig riechendes Gas von 0,92 V.-G., welches in Wasser ziemlich, in Alkohol und Äther leichter löslich ist und entzündet mit starkleuchtender und rufsender Flamme verbrennt. Mit Metallen bildet es Verbindungen von eigentümlicher Zusammensetzung. Leitet man Acetylen durch eine Lösung von Cuprochlorid in Ammoniak, so bildet sich ein rother Niederschlag von Cuproacetylen, $\text{C}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$; in

einer Lösung von Cuprochlorid in Kaliumchloridlösung entsteht ein ähnlicher Niederschlag, welcher aus Cuproacetylenchlorid, C_2H_6CuCl , besteht. Beim Erhitzen oder Daraufschlagen mit dem Hammer explodieren die Körper. Ähnliche Verbindungen erhält man durch Einwirkung von Acetylen auf ammoniakalische Lösungen von Silbersalzen und der mehrerer anderer Metalle.

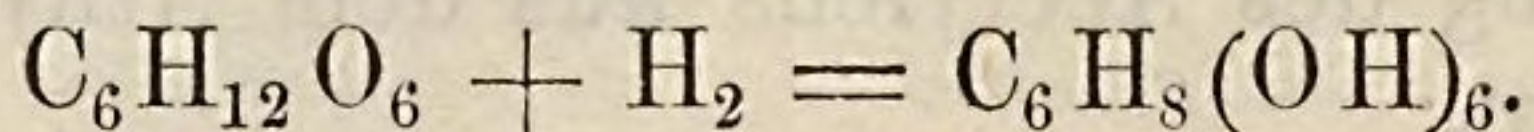
Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$, ist der einzige bis jetzt bekannte Alkohol eines vierwertigen Radikals. Er wird aus dem in einigen Flechten und Algen enthaltenen Erythrin durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd dargestellt, krystallisiert in großen quadratischen Prismen, ist leicht in Wasser löslich und hat einen schwach süßen Geschmack. Löst man ihn in kalter konzentrierter Salpetersäure, so erhält man Butinnitrat (Nitroerythrit), $C_4H_6(NO_3)_4$, das große weiße Krystalle bildet, die beim Schlagen mit dem Hammer heftig explodieren. Erhitzt man ihn mit Ameisensäure, so bildet sich Butin, C_4H_6 , welches das Radikal des Erythrits ist. Mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure erhitzt, verwandelt er sich in die Jodverbindung des Radikals des sekundären Butylalkohols (S. 62):



VI. Verbindungen sechswertiger Radikale.

§. 48. Man kennt drei hexahydriche Alkohole, $C_6H_8(OH)_6$: Mannit, Dulcit und Sorbit.

Mannit findet sich in dem Saft vieler Pflanzen, namentlich verschiedener Fraxinusarten, deren ausgeschwitzter, eingetrockneter Saft unter dem Namen Manna im Handel vorkommt. Durch Ausziehen der Manna mit kochendem Alkohol und Umkrystallisieren des sich beim Erkalten ausscheidenden Mannits erhält man denselben als feine, weiße, seideglänzende Nadeln, die schwach süß schmecken und sich in Wasser und Alkohol lösen. Künstlich läßt sich der Mannit auch aus durch Säuren modifiziertem Rohrzucker darstellen, wenn man denselben mit Natriumamalgam zusammenbringt:



Durch gemäßigte Oxydation kann man umgekehrt dem Mannit wieder 2 At. Wasserstoff entziehen und ihn in gärungsfähigen Zucker verwandeln. Dieselbe Veränderung erleidet er unter dem Einflusse gewisser Fermente.

Durch Platinschwarz wird Mannit zu Mannitsäure, $\begin{Bmatrix} C_5H_6(OH)_5 \\ CO.OH \end{Bmatrix}$, durch verdünnte Salpetersäure zu Zuckersäure,

$\{C_4H_4(OH)_4, \text{ oxydiert.}$ Die Umwandlung des Mannits in Mannit- und Zuckersäure entspricht durchaus der Umwandlung des Äthylenalkohols in Glycolsäure und Oxalsäure. Bringt man Mannit mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure zusammen, so erhält man Mannylnitrat (Nitromannit), $C_6H_8(NO_3)_6$. Dasselbe bildet kleine, glänzende Nadeln, ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung, beim Daraufschlagen mit dem Hammer explodiert es dagegen mit heftigem Knall. Erhitzt man Mannit, so verwandelt es sich unter Wasserabgabe in ein Anhydrid, das Mannitan, $C_6H_{12}O_5$, mit welchem der in der Natur vorkommende Quercit und Pinit isomer sind.

Dulcit wird aus der Manna von Madagaskar gewonnen und bildet süß schmeckende Krystalle, welche bei 188° schmelzen. Durch Oxydation liefert es die mit der Zuckersäure isomere Schleimsäure.

Sorbit, $2C_6H_8(OH)_6 + H_2O$, findet sich in den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) und wird aus dem durch Gärung daraus erhaltenen Wein dargestellt. Es bildet kleine, leicht lösliche Krystalle, verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 110° .

Wir werden im folgenden noch einige technisch wichtige Gemenge von den oben beschriebenen Fettkörpern abhandeln.

§. 49. Natürlich vorkommende Fette.

Die in den Organismen sehr verbreiteten, bei den Pflanzen vorwiegend in den Samen, bei den Tieren hauptsächlich im Zellgewebe vorkommenden Fette sind stets Gemenge von normalen Propenyläthern der fetten Säuren und Ölsäuren, d. h. Ätherarten des Glycerins, in welchen die Hydroxyle desselben vollständig durch Säureradikale der genannten Säuren, vorzüglich der Palmitin-, der Stearin- und der Ölsäure ersetzt sind.

Die Pflanzenfette werden durch Auskochen mit Wasser, wobei sie sich an der Oberfläche desselben abscheiden (Palm- und Kokosnussöl), meistens aber durch Auspressen der das Fett enthaltenden, zerkleinerten Pflanzenteile (Rüböl), häufig unter Vermittelung gelinder Wärme, gewonnen. Die flüssigen Fette (Öle), sowie sie die Presse verlassen, sind häufig durch beigemengtes Wasser, Schleim, Eiweißkörper und andere Stoffe verunreinigt, von welchen sie gewöhnlich zuerst mechanisch durch Absetzenlassen (Klären), dann durch Schütteln mit 1 bis 2 Proz. Schwefelsäure, welche die Beimengungen verkohlt, das Öl aber grösstenteils unverändert läßt, befreit werden. In neuerer Zeit bedient man sich zur Gewinnung der fetten Öle aus den Samen im grofsen auch des Schwefelkohlenstoffs, weil jene dadurch vollständig erschöpft

werden können; der verwendete Schwefelkohlenstoff wird durch Destillation fast vollständig wiedergewonnen. — Die Gewinnung der Tierfette geschieht gewöhnlich durch Ausschmelzen des zerschnittenen Zellgewebes, mit oder ohne Zusatz von Wasser. Häufig pflegt man dabei eine 100° übersteigende Temperatur anzuwenden, um die das Fett umschließende Membran zu zersprengen und ersteres vollständig austreten zu lassen. Dabei entwickelt sich, von Zersetzung des Fettes und der beigemengten tierischen Stoffe herrührend, ein scharfer unangenehmer Geruch, dem man begegnen und zugleich die Abscheidung viel vollständiger machen kann, wenn man das Fettgewebe mit verdünnter Kalium- oder Natriumlauge erwärmt, welche die Membranen lösen und den größten Teil der Riechstoffe chemisch gebunden zurückhalten.

Die Fette sind bei gewöhnlicher Temperatur fest: feste Fette, oder flüssig: Öle. Die festen Fette enthalten vorwiegend Palmitin und Stearin, die flüssigen vorwiegend Olein; die ersteren schmelzen sämtlich unter 100°. Alle Fette machen die Haut schlüpfrig und Papier und Gewebe durchscheinend, transparent (Fettflecken). Sie sind im frischen Zustande geruch-, farb- und geschmacklos und ohne Wirkung auf Lackmus, nehmen aber an der Luft bald, namentlich wenn sie mit Eiweiß, Schleim und anderen fremdartigen Substanzen verunreinigt sind, infolge einer eigentümlichen Zersetzung gelbliche Färbung, üblen Geruch und Geschmack und saure Reaktion an: sie werden ranzig. Alle sind leichter wie Wasser, schwimmen darauf und sind in Wasser vollkommen unlöslich. Hält das Wasser Stoffe aufgelöst, die, wie Emulsin, Eiweiß oder Gummi, den Lösungen eine schleimige Beschaffenheit, eine größere Dichtigkeit erteilen, so bleiben Öle, mit solchen wässerigen Lösungen geschüttelt, in Gestalt mikroskopisch kleiner Tröpfchen suspendiert und die Flüssigkeit erhält das Ansehen der Milch (Emulsionen). Einige Fette sind in Alkohol, alle aber in Äther, ätherischen Ölen, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol und in anderen flüssigen Destillationsprodukten des Steinkohlenteers löslich. Alle sind nicht flüchtig, fangen bei 300° unter Zersetzung zu kochen an und liefern dabei Acrylaldehyd (Acrolein) und andere übelriechende Produkte. An und für sich brennen sie nur schwierig, mit Docht aber mit leuchtender Flamme.

Die wichtigeren festen Tierfette sind: Rinds- und Hammeltalg, Schweineschmalz, Pferdefett, Gänsefett, Butter. Rindstalg liefert durch Schmelzen und Pressen das Oleo-Margarin, welches mit Wasser gewaschen und mit Milch verarbeitet unter dem Namen Kunst- oder Sparbutter als Ersatz der Butter verwendet wird. Als flüssige Tierfette sind hervorzuheben: Fischthran, Leberthran, Klauenfett, Eieröl.

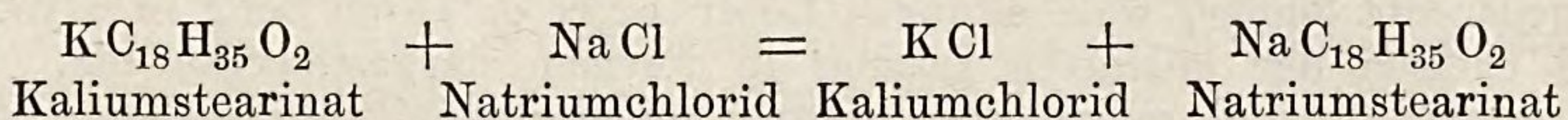
Feste Pflanzenfette sind: Kakaobutter, Muskatbutter, Kokosnußöl oder Kokosnußstalg, Palmöl, Lorbeeröl. Von den flüssigen Pflanzenfetten wurden die wichtigeren schon oben bei der Ölsäure hervorgehoben.

Die wichtigsten Anwendungen der Fette sind die als Nahrungsmittel, als Leuchtmaterial, als Rohstoff zur Darstellung von Seifen, Pflastern, Salben, Firnissen, Ölfarben, als Schmiermittel, um Maschinenteile vor Reibung zu schützen.

Seifen. Die gewöhnlichen Seifen sind Gemenge von Salzen, in denen die verschiedenen in den Fetten enthaltenen Säureradikale und Alkalimetalle vorkommen. Sie werden dadurch gewonnen, daß man die Fette mit Kalium- oder Natriumlauge zersetzt, d. h. in der bei Stearinsäure angegebenen Weise verseift.

Je nach dem vorhandenen Metalle unterscheidet man Kalium- und Natriumseifen. Die Kaliumseifen sind weich und heißen auch Schmierseifen; sie werden meist aus trocknenden Ölen oder Thran nur für bestimmte Zwecke, namentlich zum Walken und Entfetten des Tuches, für Bleichereien u. dgl. angefertigt. Die Natriumseifen sind fest und werden harte Seifen genannt; sie dienen für den gewöhnlichen Gebrauch.

Die Natriumseifen bereitet man entweder durch Kochen der Fette mit aus Soda bereiteter Natriumlauge¹⁾ (Sodaseifen) oder, namentlich bei kleinerem Betriebe, in der Weise, daß man mit aus Holzasche bereiteter Lauge zunächst Kaliumseife darstellt und diese dann durch Zusatz von Kochsalz in Natriumseife überführt. Das Kochsalz setzt sich mit der Kaliumseife in Natriumseife und Kaliumchlorid um:



Man kocht demnach ein Fett mit verdünnter Kaliumlauge solange, bis die anfangs milchartige Flüssigkeit durchscheinend klar und dick geworden ist, versetzt diese Lösung, den Seifenleim, mit einer hinreichenden Quantität Kochsalz und läßt dieses mit dem Seifenleime einige Zeit kochen. Es wird durch den Zusatz von Kochsalz, das sogenannte Aussalzen, nicht nur die Kaliumseife in Natriumseife übergeführt, sondern das neu entstandene Produkt auch gleichzeitig abgeschieden, indem die Seifen in einer konzentrierten Kochsalzlösung unlöslich sind. Die durch das Aussalzen entstandene Natriumseife sammelt sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als eine dickbreiige, durchscheinende Masse an, während sich in der darunter befindlichen Flüssigkeit, der sogenannten Unterlauge, das Kochsalz, überschüssige Alkalien, die mit der Lauge und dem Fette in das Gemenge gelangten löslichen Salze und andere Verunreinigungen, endlich das durch die Zersetzung des Fettes entstandene Glycerin vorfinden. Die aufschwimmende Seife enthält um so weniger Wasser, je mehr Kochsalz in der Unterlauge vorhanden ist, ohne daß durch ersteres etwa der Seife alles Wasser entzogen worden wäre. Beim Erkalten liefert die breiige Masse feste Seife, die man zum Unterschied von wasserreicheren Gemengen Kernseife nennt. Aus der Unterlauge erhält man das Glycerin, indem man dieselbe abdampft und nach dem Herausschaffen der ausgeschiedenen Krystalle in einer Destillierblase bei 193° mit Hochdruckdampf destilliert.

¹⁾ Die Seifensieder benutzen jetzt fast allgemein Ätznatron, das in den Sodafabriken gewonnen wird.

Das aus der Unterlauge gewonnene Gemenge von Kalium- und Natriumverbindungen wird unter dem Namen Seifensiederflufs als Düngemittel, zur Alaunbereitung u. s. f. verwendet.

Wendet man zur Verseifung der Fette Natriumlauge an, so hat das Aussalzen nur den einen Zweck, die Seife abzuscheiden, um sie so von einem grofsen Teile des Wassers zu befreien. Wird solche Seife nicht ausgesalzen, so enthält sie aufer dem fettsauren Alkali noch Glycerin und alle verunreinigenden Salze und Beimengungen des Fettes und der Lauge und wird Leimseife oder gefüllte Seife genannt. Die gefüllten Seifen enthalten 30 bis 70 Proz. Wasser und sind die schlechtesten, aber der Billigkeit wegen die gebräuchlichsten; oft werden denselben noch besondere Füllungsmittel (Wasserglas, Knochengallerte, Bimsstein u. s. w.) hinzugesetzt.

Die Kernseife enthält 15 bis 30 Proz. Wasser. Wird Kernseife mit Wasser oder schwacher Ätzlauge erhitzt, so wird sie wasserreicher und heifst dann geschliffene Seife. Das Schleifen hat nicht den Zweck, mehr Wasser einzuverleiben, da daselbe beim Trocknen rasch wieder entweicht, sondern man bezweckt damit, eine gute marmoririerte Seife zu erhalten, welche im Handel beliebt ist. Die Marmorierung entsteht dadurch, dafs eine nicht zu wasserarme Seife beim langsamen Erkalten Natriumpalmitinat und Natriumstearinat im krystallinischen Zustande ausscheidet und diese mit Schichten von durchschimmerndem Natriumoleat abwechseln. Die Toiletteseifen sind Seifen, welche mit ätherischen Ölen parfümiert und gewöhnlich verschieden gefärbt sind. Die transparenten oder durchscheinenden Seifen erhält man dadurch, dafs man vollkommen trockene gewöhnliche Seife in heifsem Alkohol löst, die Lösung filtriert und das Filtrat destilliert. Ist der Alkohol abdestilliert, so wird der Rückstand in Blechformen gegossen, worin er erstarrt. Glycerinseifen sind transparente Seifen, welche durch Lösen einer gefüllten Seife in Glycerin und Giefsen der geklärten Lösung in Formen dargestellt werden. Die Harzseifen sind gelbe oder braune Seifen von eigentümlichem Harzgeruch, welche durch Verseifen eines Gemenges von Palmöl und Kolophonium oder Talg und Kolophonium mit Natriumlauge erhalten werden. Je nach dem Fett, aus dem die Seifen entstanden sind, unterscheidet man sie in Talgseife, Kokosnußölseife, Palmölseife, Baumölseife (Venetianer Seife, Marseiller Seife) u. s. f.

Die Natriumseifen sind, wenn nicht absichtlich gefärbt, weifs oder grauweifs, in dünnen Scheiben durchscheinend, sie werden an der Luft nicht feucht, fühlen sich eigentümlich fettig an und lösen sich in Wasser und noch leichter in Alkohol vollkommen auf, damit schäumende Lösungen bildend, die stark alkalisch reagieren. Die wässrige Lösung wird auf Zusatz einer gröfseren Menge Wasser (4000 Tle.) unter Freiwerden von Alkali zerlegt. Die Seifenlösung wird durch hartes Wasser getrübt, indem die Erdalkalimetalle des harten Wassers sich mit den Säureradikalen der Seife zu unlöslichen Seifen, wie Calcium- und Magnesiumseife verbinden (vergl. u. Ch. S. 120). Die Lösung wird ferner durch die Salze der schweren Metalle zerlegt, und es scheidet sich eine unlösliche Seife ab, in der das schwere Metall vorkommt. Säuren zersetzen die Seifen so, dafs sich die fetten Säuren abscheiden. Die Wirkung der Seifen als Reinigungsmittel beruht auf zweierlei Verhältnissen. Zunächst ist eine konzentriertere Seifenlösung im stande, das den Schmutz einschliessende Fett in den oben beschriebenen emulsionartigen Zustand überzuführen und in dieser Weise von den zu reinigenden Körpern mechanisch zu entfernen, wozu das Abreiben der weichen Seifenmasse wesentlich beiträgt. Noch wichtiger erscheint für die Benutzung der Seife die Zersetzung derselben durch viel Wasser in unlösliche saure fettsaure Salze und freies Alkali, wobei das letztere die zu

beseitigenden Substanzen auflöst, ohne jedoch in diesem verdünnten Zustande der Faser selbst schädlich zu werden. Die auflösende Wirkung der Seife auf Fett und Schmutz wird durch die große Benetzbarkeit fast aller Körper durch Seifenwasser unterstützt. Seifenwasser durchdringt Zeuge, Gewebe u. s. w. viel leichter und vollständiger und befeuchtet die Oberflächen vollkommener als bloßes Wasser; es verdrängt die an der Oberfläche der Körper verdichtete Luftschicht leicht und schiebt sich durch Kapillarität zwischen der Oberfläche der zu reinigenden Gegenstände und den anhängenden Schmutzteilen ein, diese loslösend und entfernend.

Die im Handel vorkommenden Seifen sind häufig mit Stärke, Kreide, Alaunerde und Kieselerde verfälscht, und enthalten oft freies Alkali. In letzterem Falle verwandelt sich das Natrium in Natriumkarbonat, welches an der Außenseite der Seife auswittert. Die Anwesenheit freien Alkalis kann leicht durch eine Quecksilberchloridlösung erkannt werden, wenn man einige Tropfen derselben auf die frische Schneidfläche der Seife bringt; entsteht eine rote Färbung, so enthält die Seife freies Alkali.

Pflaster. Unter Pflastern versteht man im allgemeinen die durch Behandlung von Fetten mit Bleioxyd dargestellten Seifen. Sie enthalten Blei und die in den Fetten enthaltenen Säureradikale und werden durch Erwärmen des Fettes mit einer entsprechenden Menge fein gepulverter Bleiglätte unter zeitweiligem Zusatz von etwas Wasser erzeugt. Der Zusatz von Wasser bezweckt durch seine Verdampfung eine zu weit gehende Erhitzung hintanzuhalten. Die durch Kochen von Olivenöl mit Bleiglätte erhaltene weiche klebrige Masse wird sowohl für sich als Bleiglättepflaster (*Emplastrum Lithargyri simplex*) wie mit verschiedenen Fetten und Harzen zusammengeschmolzen, als äußerliches Heilmittel benutzt. Es gibt übrigens pharmazeutische Präparate, die den Namen Pflaster führen, ohne es in dem erörterten chemischen Sinne zu sein, wie z. B. das englische Pflaster, das Kantharidenpflaster, Seifenpflaster etc.

Stearinkerzen. Die Stearinkerzen bestehen aus Stearinsäure und geringen Mengen von Palmitinsäure. Die Darstellung derselben beginnt mit der Verseifung des Talges durch Kalk. Der Talg wird zunächst mit Wasserdämpfen geschmolzen und dann mit Kalkmilch 6 bis 7 Stunden unter beständigem Umrühren gekocht. Erfolgt die Zersetzung bei gewöhnlichem Druck, so braucht man 14 Proz. Kalk von dem Gewichte des angewendeten Talges, in geschlossenen Gefäßen bei 200° unter Vermittelung von gespanntem Wasserdampf läßt sich der Kalkzusatz auf 3 Proz. vermindern, was eine sehr wesentliche Ersparung an Schwefelsäure zur Folge hat. Die entstandene Kalkseife scheidet sich als eine schmutziggelbe, krümelige Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit ab, wird von der letzteren getrennt und unter Vermittelung von heißem Wasserdampf mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es bildet sich Calciumsulfat, das zu Boden sinkt, während die abgeschiedenen Säuren, ein Gemenge von Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit abscheidet und beim Abkühlen zu einer gelben halbfesten Masse erstarrt. Dieselbe wird in wollene Tücher eingeschlagen und unter die hydraulische Presse zwischen erwärmte Platten gebracht, um die flüssige Ölsäure zu entfernen. Die ausgepresste Masse, im wesentlichen ein Gemenge von Stearinsäure und Palmitinsäure mit Vorwiegen der ersteren, schmilzt man bei möglichst niedriger Temperatur, um das deutliche Krystallisieren zu hindern und gießt sie in Lichtformen, welche aus einer Legierung von Blei und Zinn bestehen und in ihrer Mitte den Docht enthalten. Man wendet gewöhnlich die geflochtenen Döchte an, welche mit einer Lösung von Borsäure oder Phosphorsäure imprägniert sind (vergl. u. Ch. S. 260). Die aus den Formen genommenen

Kerzen werden mittels einer eigenen Maschine an der Oberfläche gerieben, damit sie glatt und glänzend werden und zuletzt an die Luft gehängt, wobei sie blendend weiß werden.

Durch Eindampfen des von der Kalkseife abgelassenen Wassers, Behandlung mit Kohlensäureanhydrid und Abdampfen der filtrierten Flüssigkeit wird Glycerin gewonnen. Die als Nebenprodukt gewonnene, mit Stearin- und Palmitinsäure gemengte Ölsäure benutzt man meistens zur Bereitung von Seifen.

In einigen Fabriken wird der auf 120° erhitzte Talg mit 6 Proz. Schwefelsäure innig vermischt und nach 2 bis 3 Minuten in kochend heißes Wasser gegossen; hierbei zerlegt sich der Talg in Glycerin und fette Säuren, welche in gewöhnlicher Weise durch Pressen geschieden werden.

Talgkerzen. Man unterscheidet gezogene oder gegossene Kerzen. Erstere verfertigt man durch wiederholtes Eintauchen der Dochte in geschmolzenen Rindstalg; letztere, indem man geschmolzenen Rindstalg oder ein Gemenge von gleichen Teilen Rinds- und Hammeltalg in Formen gießt, in deren Mitte der Docht ausgespannt ist. Der letztere ist gedreht und verbrennt unvollständig, weshalb er öfter durch Putzen mit der Lichtschere entfernt werden muß.

Leinölfirnis. Man erhält denselben durch Erhitzen von Leinöl mit 1 bis 2 Proz. feingeriebener Bleiglätte oder Mennige. Hierbei wird das Bleioxyd zum Teil reduziert und gibt so zu einer chemischen Veränderung des Öles Veranlassung, die eine raschere Oxydation des Produkts beim Gebrauch vermittelt, während sich auch gleichzeitig Bleioxyd in dem Öle löst. Außerdem werden durch das Bleioxyd die im rohen Leinöl sich vorfindlichen schleimigen eiweißartigen Stoffe, welche das Trocknen verzögern, in unlösliche Verbindungen übergeführt. Statt des Bleioxyds kann man sich auch des Zinkoxyds oder Braunsteins bedienen. Durch das Erhitzen erhält der Leinölfirnis eine mehr oder weniger dunkle Farbe. Einen fast farblosen Firnis, der jedoch weniger schnell trocknet, erhält man, wenn man das Leinöl längere Zeit mit Bleiessig oder Zinkvitriollösung unter öfterem Umschütteln stehen läßt.

Der Leinölfirnis dient zum Anreiben verschiedener Farben, welche man auf Holz oder Metall aufträgt, zum Verfertigen von Glaserkitt (Gemenge von Leinölfirnis und Schlemmkreide) u. s. w.

§. 50. Wacharten.

Mit dem Namen Wacharten bezeichnet man fettähnliche Substanzen, welche teils zusammengesetzte Äther der höheren Glieder der einwertigen Alkohole sind, teils aber auch freie fette Säuren enthalten. Sie sind hart, in der Kälte brüchig, in mäßiger Wärme klebend, unter 100° schmelzend und schwieriger wie die Fette zu verseifen. Wachartige Stoffe finden sich in geringer Menge in allen Pflanzen, insbesondere in den glänzenden Überzügen der Blätter, Stengel und Früchte und in dem Blütenstaube. Das Produkt jedoch, welches als Hauptrepräsentant der Wacharten zu bezeichnen ist, das Bienenwachs, stammt aus dem Tierreich.

Die Bienen, welche das Wachs zum Teil aus den Pflanzen aufsaugen, zum Teil aus den zuckerhaltigen Säften der Pflanzen, durch die sie sich ernähren, erzeugen, verwenden daselbe zum Bau ihrer Zellen. Um es zu gewinnen, preßt man den Honig aus und schmilzt den Rückstand in kochendem Wasser. Das Wachs erscheint dann mehr oder weniger gelb (gelbes Wachs), hat einen eigentümlichen, angenehmen Geruch und schmilzt bei 63° . Gewöhnlich wird es an der Sonne oder durch Chlor gebleicht (weißes Wachs), wobei der Schmelzpunkt bis auf 70° steigt. Es besteht aus einem in kochendem Alkohol löslichen und einem darin unlöslichen Teil. Ersterer besteht fast ganz aus Cerotinsäure, $\text{H.C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_2$, letzterer aus Myricylpalmitinat, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}(\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_2)$; auch enthält Bienenwachs noch 4 bis 5 Proz. Cerolein, ein bei 28° schmelzendes Fett, welches dem Wachs seine Fettigkeit verleiht.

Das Wachs findet vielfache Anwendung, hauptsächlich zur Anfertigung von Wachskerzen und Wachsstöcken, zur Darstellung von Möbel- und Bodenwichse, als Zusatz zu Pomaden u. s. w. Es wird häufig mit Stearinsäure verfälscht, welche man dem Wachs durch Erhitzen mit einer verdünnten Auflösung von Natriumkarbonat entziehen kann; was nach dieser Behandlung das rückständige Wachs weniger wiegt, ist Stearinsäure.

Chinesisches Insektenwachs, von einem Insekte, der Wachsschildlaus (*Coccus ceriferus*), in der Weise des Bienenwachses abgesondert, enthält als Hauptbestandteil Cerylcerotinat, $\text{C}_{27}\text{H}_{55}(\text{C}_{27}\text{H}_{53}\text{O}_2)$. Es ist weiß und krystallinisch, schmilzt bei circa 83° , ist in Alkohol und Äther sehr wenig, in Benzol leicht löslich.

Andere sogenannte Wachsarten sind nichts anderes als festere Fette; so ist z. B. das japanische Wachs Palmitin, das Myrthenwachs (Myricawachs) ein Gemenge von Palmitin, Stearin und Olein u. s. w.

3. Kohlehydrate.

§. 51. Unter dem Namen Kohlehydrate faßt man eine Gruppe indifferenten Verbindungen zusammen, welche im Molekül sechs Atome Kohlenstoff oder ein Vielfaches dieser Zahl enthalten, neben Wasserstoff und Sauerstoff, die in demselben Verhältnis enthalten sind, wie im Wasser, und deren allgemeine Formel daher $\text{C}_{6m}\text{H}_{2n}\text{O}_n$ ist. Sie sind sehr allgemein im Pflanzenreich verbreitet, einige kommen aber auch im Tierorganismus vor. Nur wenige sind künstlich darstellbar. Alle sind nichtflüchtig und hinterlassen beim Erhitzen unter Entwicklung von Wasser, verschiedenen

Gasen und sauren empyreumatischen Stoffen beträchtliche Mengen Kohle. Sie sind ferner alle fest, und zwar entweder organisiert, krystallisiert oder amorph. Die löslichen dieser Verbindungen besitzen die Eigenschaft, die Ebene des polarisierten Lichtstrahles entweder rechts oder links zu drehen; so ist der Traubenzucker rechtsdrehend, der Fruchtzucker linksdrehend. Man bezeichnet die rechtsdrehenden Körper mit dem Zeichen $+$ und die linksdrehenden mit $-$.

Die chemische Konstitution der Kohlehydrate ist noch nicht genügend erforscht. Die meisten derselben zeigen ein den Alkoholen, Äthern und Aldehyden ähnliches Verhalten. Man teilt sie in zwei Gruppen:

I. Zuckerarten:		II. Amylosen,
1. Saccharosen, $C_{12}H_{22}O_{11}$	2. Glykosen, $C_6H_{12}O_6$	$(C_6H_{10}O_5)_n$
$+$ Rohrzucker	$+$ Traubenzucker	$+$ Stärkemehl
$+$ Milchzucker	$-$ Fruchtzucker	$+$ die Dextrine
$+$ Maltose	$+$ Galactose	die Gummiarten
$+$ Melezitose	Inosit	$-$ Inulin
$+$ Melitose	$-$ Sorbin	$+$ Glycogen
$+$ Trehalose	Dambose	Cellulose

I. Zuckerarten.

Unter der Bezeichnung Zucker begreift man eine Anzahl krystallisationsfähiger, mehr oder weniger süßschmeckender Kohlehydrate, von denen die meisten der geistigen Gärung fähig sind.

1. Saccharosen.

§. 52. **Rohrzucker** oder **Saccharose**, $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $(C_6H_{11}O_5)_2O$. Der Rohrzucker findet sich sehr verbreitet im Pflanzenreiche, vor allem ist er im Saft des Zuckerrohrs, dann im Saft mancher Ahornarten, der Runkelrübe, der Mohrrübe u. s. w. enthalten.

Man stellt den Rohrzucker im großen meistens aus dem Zuckerrohr und aus Runkelrüben dar; der erstere heißt indischer Zucker oder Kolonialzucker, der andere Rübenzucker.

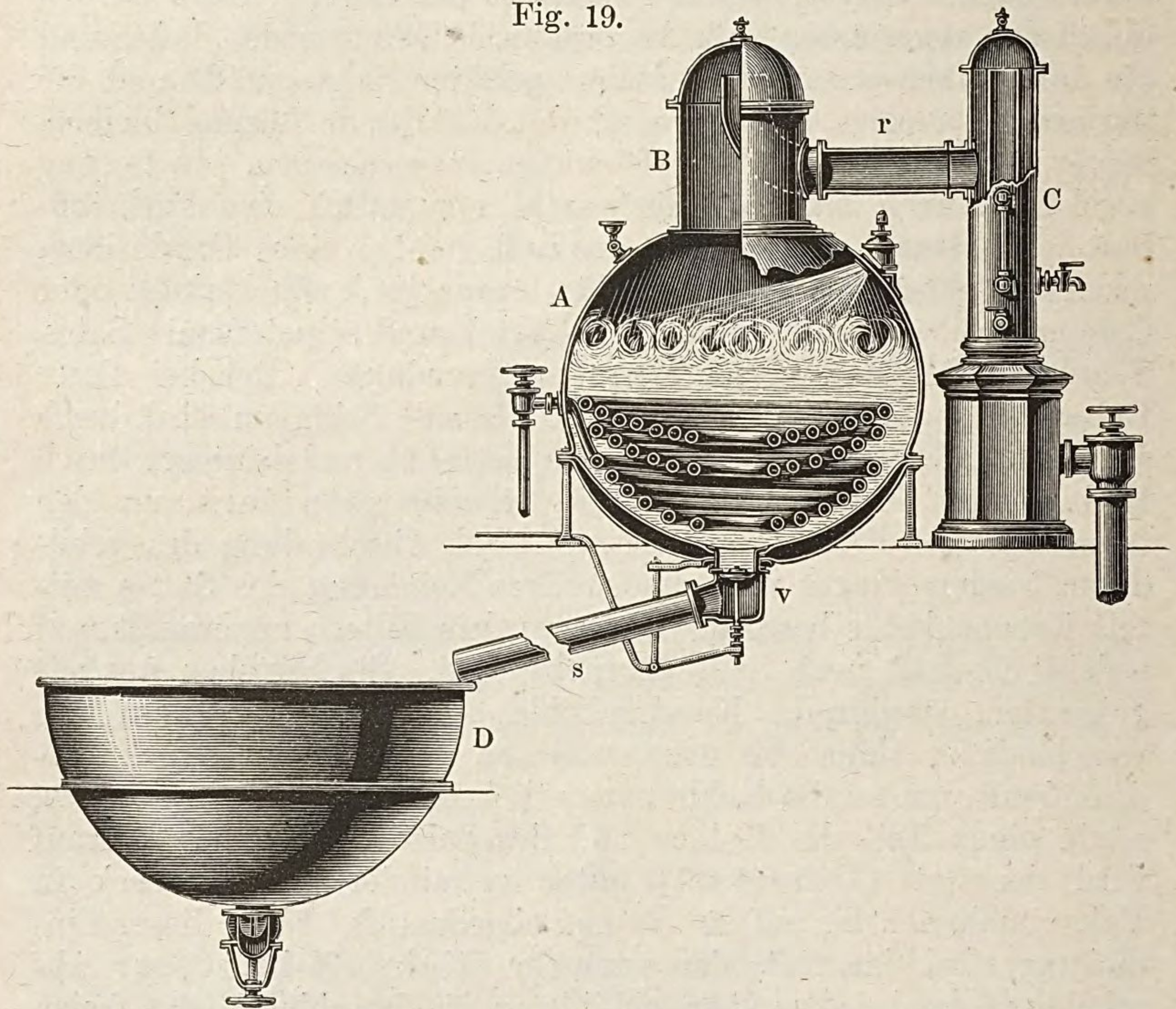
Um aus den Runkelrüben, welche im frischen Zustande ungefähr 12 Proz. Zucker enthalten, den Zucker zu gewinnen, werden die Rüben gewaschen und entweder in dünne Schnitzel geschnitten und systematisch ausgelaugt (Diffusion oder Dialyse) oder auf der Reibe (einer mit Sägeblättern besetzten hohlen Trommel) in Brei verwandelt und hierauf der Saft durch Auspressen (das

Prefsverfahren), Ausschleudern (das Zentrifugieren) oder Auslaugen (Maceration) des Breies erhalten. Der Saft enthält außer Zucker noch Eiweißstoffe, Gummi, Fett, Asparagin, Farbstoffe, organische Säuren u. s. w. Die meisten dieser Stoffe verändern sich leicht, indem sie zugleich den Rohrzucker allmählich in Frucht- und Traubenzucker umwandeln. Es ist also wichtig, den Saft sogleich zu verarbeiten. Man erhitzt denselben rasch auf etwa 85° und setzt dann 0,5 bis 1 Proz. Kalk in Form von Kalkmilch hinzu. Hierbei gerinnt zunächst das Eiweiß, dann werden durch den zugesetzten Kalk die organischen Säuren des Saftes und die infolge seiner sauren Reaktion gelösten Salze gefällt und die übrigen so zersetzt, daß nur noch die Alkalien in Lösung bleiben, ferner wird der Farbstoff größtenteils ausgeschieden. In Lösung verbleiben noch manche Substanzen, namentlich eine stickstoffhaltige Substanz, die sich an der Luft infolge eines Oxydationsprozesses allmählich dunkel färbt, ferner Kalk (Zuckerkalk oder Calciumsaccharat) und Alkalien, schwefel- und salpetersaure Salze, Traubenzucker und dessen Zersetzungsprodukte. Der bei dieser Behandlung, der Läuterung, sich bildende Schlamm wird durch sogenannte Filterpressen vom Saft getrennt und letzterer durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid teilweise saturiert, um den überschüssigen Kalk zu entfernen. Nach Abscheidung des gebildeten Niederschlages wird eine weitere Reinigung des Saftes mittels Knochenkohle bewirkt. Diese wird in Filtern angewandt, auf welche der Saft noch heiß gebracht wird. Sie bestehen aus mit gekörnter, staubfreier Knochenkohle angefüllten Cylindern von verschiedener Höhe (bis 6 m), wodurch der Saft mit Druck hindurchläuft, um an die Kohle namentlich die färbenden Substanzen, sowie einen Teil des Kalkes und der Salze abzugeben. Hierauf wird der Saft (Dünnsaft) unter vermindertem Luftdruck in Vakuumpfannen bis auf 25° Baumé abgedampft. Nach dieser Eindickung wird der Saft, der nunmehr Dicksaft heißt, zur Abscheidung des bei derselben gebildeten Niederschlages, des freien Kalkes und des Restes der färbenden Stoffe, zum zweitenmale über Knochenkohle filtriert und so das Klärsel erhalten. Dasselbe wird ebenfalls in Vakuumpfannen weiter eingedampft, das Verkochen, bis sich eine breiige, krystallinische Masse gebildet hat, welche ausgeleert wird. Von der erkalteten Masse läßt man die Mutterlauge abtropfen und erhält daraus durch wiederholtes Eindampfen noch mehr krystallisierten Zucker, bis zuletzt ein dicker brauner Sirup, die Melasse, bleibt, welche nicht krystallisierbar ist. Der so erhaltene Zucker heißt Rohrzucker oder Moskovade.

Das zur Darstellung des Zuckers aus Zuckerrohr eingeschlagene Verfahren ist dem im vorhergehenden beschriebenen ganz ähnlich.

Die wesentlichen Einrichtungen einer Vakuumpfanne werden durch Fig. 19 erläutert. Die Vakuumpfanne *A* ist durch den Helm *B* und die Röhre *r* mit dem Kondensator *C* und der Luftpumpe verbunden. Die Heizung geschieht durch Dampf, welchen man teils durch das in der Pfanne befindliche Schlangenrohr teils direkt durch die Pfanne und den Kondensator leitet um die Wirkung der Luftpumpe zu erhöhen. Soll die Pfanne gefüllt werden, so verbindet man sie mit der Luftpumpe und erzeugt einen luftverdünnten Raum, dessen Stärke an einem Manometer abgelesen wird. Dann öffnet man den Hahn der Röhre, welche die Pfanne mit dem Behälter des Klärsels verbindet und lässt die äussere Luft nach

Fig. 19.



Bedarf von diesem in den Apparat drücken. Den Vorgang im Inneren beobachtet man durch zwei Scheiben aus dickem Spiegelglas, welche in den oberen Teil der Pfanne an zwei einander gegenüberstehenden Stellen eingesetzt sind, die Temperatur an einem in dieselbe eingesetzten Thermometer. Das Vakuum ist von unten durch das Kegelventil *v* geschlossen, welches durch einen Hebel fest angedrückt wird. Wenn es geöffnet wird, fliesst die Zuckermasse (Füllmasse) durch das Rohr *s* in den Behälter *D* oder in kleinere tragbare Füllbecken.

Die verschiedenen Rohrzucker werden durch den Prozess der Raffinade in konsumfähigen Brotzucker verarbeitet. Man löst zu diesem Zwecke den Rohrzucker in wenig Wasser, setzt etwas Kalkmilch sowie Knochenkohle und Ochsenblut zu, und erhitzt bis zum Kochen. Es gerinnt nun das Eiweiss des Blutes und schliesst

die trübenden Teilchen ein, so daß die Zuckerlösung klar wird. Dieselbe wird dann durch Knochenkohle filtriert, um sie vollständig zu entfärben, in Vakuumpfannen bis zur Krystallisation eingedampft und dann in die umgekehrt gestellten bekannten Hutformen von Thon oder lackiertem Eisenblech gefüllt. In diesen wird die Masse der Krystallisation überlassen, wobei man durch Umrühren die Bildung gröfserer Krystalle verhindert. Nach beendigter Krystallisation entfernt man den Stöpsel aus der an der Spitze der Form befindlichen Öffnung und läßt den nicht krystallisierten Teil abtropfen.

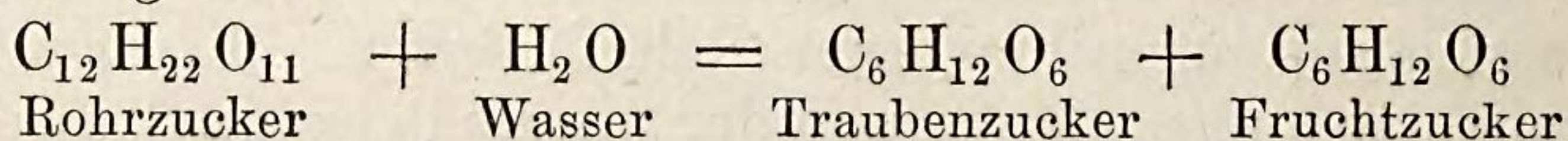
Der letzte Rest des den Zuckerkrystallen anhaftenden (gefärbten) Sirups wird durch das Decken entfernt, welches darin besteht, daß man oben auf den Zucker eine konzentrierte farblose Zuckerlösung gießt. Diese nimmt keinen krystallisierten Zucker, wohl aber den gefärbten Sirup auf und fließt mit diesem aus der Form ab. Um das Decken des Zuckers möglichst schnell zu bewerkstelligen, wendet man die sogenannten Nutschapparate an, d. h. man stellt die Spitze der gefüllten Form in konische Ansätze, welche sich auf einem kupfernen Rohr befinden. Dieses wird luftleer gepumpt und so der Sirup oder die als Deckmittel angewandte Zuckerlösung infolge des Luftdruckes durch den Zucker getrieben. Der gedeckte Zucker wird aus der Form genommen und getrocknet. Dieses erste Produkt heißt Raffinade. Der aus den Broten ablaufende Sirup wird verkocht und daraus unreinere Zuckersorten: Melis, Lumpen, Farina u. s. w. dargestellt. Bei dieser Reinigung erhält man schließlicb wieder eine unkrystallisierbare Mutterlauge, die Melasse. Will man den Zucker in regelmässigen Krystallen haben (Kandiszucker), so bringt man die bis zum Krystallisationspunkte eingedampfte Zuckerlösung in kupferne Töpfe, in welchen Fäden von einer Wand zur andern gespannt sind. Die Krystalle, welche sich an diese Fäden und an die Wand der Töpfe absetzen, werden von der Mutterlauge getrennt und dann getrocknet.

Die bei der Rohzuckerfabrikation aus Zuckerrohr und bei der Raffination des Rohzuckers erhaltene Melasse wird als gemeiner, schwarzer oder holländischer Sirup zum Versüßen der Speisen und Getränke gebraucht, oder zur Fabrikation von Rum verwendet. Die bei der Rohzuckerfabrikation aus Rüben fallende Melasse hat einen sehr unangenehmen Geschmack und Geruch und wird deshalb nur als Viehfutter oder zur Erzeugung von Branntwein benutzt. Neuerdings wird auch der in der Melasse enthaltene Zucker als solcher nutzbar gemacht, indem man ihn in Calcium- oder Strontiumsaccharat überführt und diese nach dem Auswaschen mittels Kohlensäureanhydrid zersetzt.

Der Rohrzucker krystallisiert in monoklinen Prismen, welche beim Zerreiben im Dunkeln bläulich leuchten. Sein V.-G. ist

gleich 1,6. Er schmeckt rein süß, ist in allen Verhältnissen in kochendem Wasser löslich, sehr löslich auch in kaltem ($^{200}/_{100}$ bei 20°), schwer löslich in verdünntem Alkohol und unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. Bei 160° schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer amorphen, glasartigen Masse, dem Gerstenzucker, erstarrt. Der Gerstenzucker wird nach einiger Zeit wieder krystallinisch und dadurch undurchsichtig. Erwärmt man den Zucker stärker (bis auf 220°), so verwandelt er sich unter Verlust von zwei Molekülen Wasser in Karamel, $C_{12}H_{18}O_9$, eine poröse braune Masse, die nicht süß schmeckt, sich nicht wieder in Zucker zurückführen läßt und nicht gärungsfähig ist.

Der Rohrzucker ist nicht direkt gärungsfähig, durch längeres Kochen mit Wasser, durch verdünnte Säuren, sowie durch Einwirkung von Hefe verwandelt er sich aber unter Aufnahme von Wasser in modifizierten Rohrzucker oder Invertzucker, ein Gemenge von Traubenzucker und Fruchtzucker, welche beide gärungsfähig sind:



Die Fettsäuren, als Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure, verbinden sich bei 120° mit dem Zucker, indem Verbindungen entstehen, welche den zusammengesetzten Äthern analog sind; unter gleichen Bedingungen verbindet sich auch Weinsäure mit dem Zucker. Konzentrierte Schwefelsäure verkohlt trockenen Zucker erst beim Erwärmen, eine konzentrierte Lösung schon in der Kälte, wobei sich die Masse stark aufbläht, indem sich Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Schwefligsäureanhydrid entwickeln. Salpetersäure oxydiert ihn zu Zuckersäure, $H_2.C_6H_8O_8$, und schließlich zu Oxalsäure. Bringt man Zucker in ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure, so entsteht der Salpetersäureäther, $C_{12}H_{18}O_7(NO_3)_4$, welcher Nitrozucker genannt wird, eine amorphe Masse, die wie Nitromannit durch Stofs explodiert.

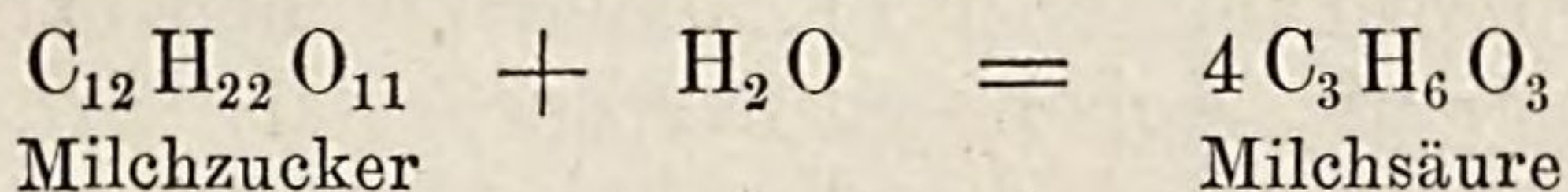
Mit Basen geht der Zucker Verbindungen ein, welche man Saccharate nennt. So löst sich Kalk in großer Menge in einer Rohrzuckerlösung auf, wobei eine Verbindung entsteht, deren Formel $CaC_{12}H_{22}O_{12}$ ist. Die Lösung trübt sich beim Kochen, indem eine basische Verbindung, $Ca_3C_{12}H_{22}O_{14}$, sich abscheidet, während Zucker in der Flüssigkeit bleibt. Beim Erkalten löst sich der Niederschlag wieder auf, indem die erste Verbindung neuerdings wieder hergestellt wird. Auch mit Strontian und Baryt bildet der Zucker ähnliche Verbindungen. Alle diese Saccharate zerfallen mit Kohlensäureanhydrid in Karbonat und unveränderten Rohrzucker. Auch Bleioxyd, Eisenoxyd u. a. gehen ähnliche Verbindungen mit Zucker ein. Alkalien verändern beim Erwärmen Rohrzucker nur träge und allmählich. Mit Natrium-, Kalium- und

Calciumchlorid verbindet sich Rohrzucker zu sehr zerfließlichen, salzartigen Körpern, die ungemein schwierig krystallisieren und namhafte Mengen Rohrzucker am Ausrystallisieren zu hindern im stande sind und dadurch namentlich bei der Runkelrübenzuckerfabrikation einen bedeutenden Verlust an Zucker herbeiführen. Rohrzucker dreht die Polarisationssebene nach rechts und scheidet aus einer alkalischen Lösung eines Kupfersalzes in der Kälte kein Cuproxyd ab, wohl aber bei längerem Kochen.

Die ausgedehnte Anwendung des Rohrzuckers zum Versüßen unserer Speisen und Getränke ist allgemein bekannt. Konzentrierte Zuckerlösung schützt die mit ihr durchtränkten Gegenstände, wie z. B. Früchte, vor dem Verderben und dient deshalb zum Konservieren derselben. Gebrannter Zucker oder Karamel wird unter dem Namen „Kouleur“ zum Färben von Likören, Essig, Spiritus u. s. w. benutzt, zu diesem Zwecke aber meistens durch Erhitzen von Stärkezucker (s. S. 111) gewonnen.

Milchzucker oder **Lactose**, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Der Milchzucker kommt ausschließlich in der Milch der Säugetiere vor. Man gewinnt ihn in großen Mengen in den Käsereien als Nebenprodukt, indem man die Molken, die nach der Abscheidung von Käsestoff und Fett aus der Milch erhaltene Flüssigkeit, zur Krystallisation eindampft.

Der Milchzucker bildet weiße, harte, rhombische Krystalle, schmeckt nur wenig süß und löst sich in Wasser ($\frac{16}{100}$ in kaltem, $\frac{40}{100}$ in heißem) zu einer Flüssigkeit, welche nicht die sirupartige Konsistenz der konzentrierten Lösungen des Rohr- und Traubenzuckers besitzt. Er wird beim Erhitzen auf 130° wasserfrei und verwandelt sich in stärkerer Hitze in braunen, amorphen Lactokaramel. Durch Hefe wird er nicht direkt in Gärung versetzt; bringt man eine Milchzuckerlösung mit einer größeren Menge von Hefe zusammen, so tritt erst nach längerer Zeit Gärung ein. Unter dem Einfluß von Käsestoff geht er in Milchsäure über (vergl. S. 77), worauf das Sauerwerden der Milch beruht:



Erhitzt man Milchzucker mit verdünnten Säuren, so verwandelt er sich unter Aufnahme von Wasser in Galactose und Traubenzucker, welche Zuckerarten direkt gärungsfähig sind. Mit Salpetersäure oxydiert, geht der Milchzucker in die mit Zuckersäure isomere Schleimsäure und zuletzt in Oxalsäure über. Mit Basen bildet er Saccharate. Er ist rechtsdrehend und scheidet aus einer alkalischen Lösung eines Kupfersalzes erst bei längerem Kochen Cuproxyd aus.

Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, entsteht neben Dextrin aus Stärkemehl durch Einwirkung der Diastase (näheres darüber bei Stärkemehl). Sie krystallisiert in feinen Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden, ist rechtsdrehend und scheidet aus der alkalischen Lösung eines Kupfersalzes schon in der Kälte Cuproxyd aus.

Es sind im Pflanzenreiche noch mehrere nicht direkt gärungsfähige, krystallisierbare Zuckerarten gefunden worden, die dem Rohrzucker analog zusammengesetzt sind und nur in einzelnen Eigenschaften von demselben abweichen. Es sind dies folgende: Melitose findet sich in der australischen Manna, welche aus Eucalyptusarten ausschwitzt, Melezitose kommt in der Manna von Briancon, welche von *Pinus Larix* abstammt, vor, Trehalose (Mycose) findet sich im Mutterkorn und in der Trehala, einem im Orient vielfach als Nahrungsmittel gebrauchten Stoffe.

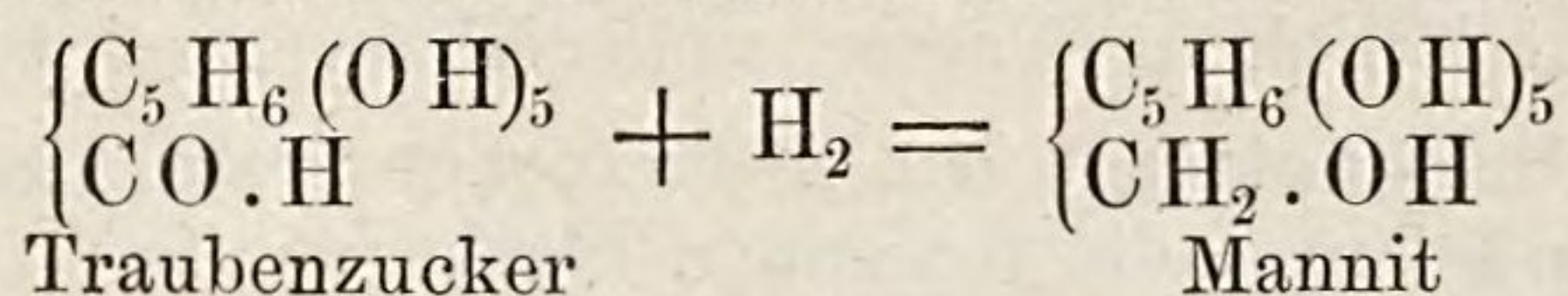
2. Glycosen.

§. 53. **Traubenzucker** oder **Dextrose**, $C_6H_{12}O_6$, auch Stärkezucker, Krümelzucker, Harnzucker genannt, findet sich in dem Saft vieler Früchte: der Weintrauben, Feigen, Pflaumen, Kirschen, Birnen u. s. w., im Honig, ferner im tierischen Organismus im Blute, in der Leber etc. und als Krankheitsprodukt im Harne der Harnruhrkranken.

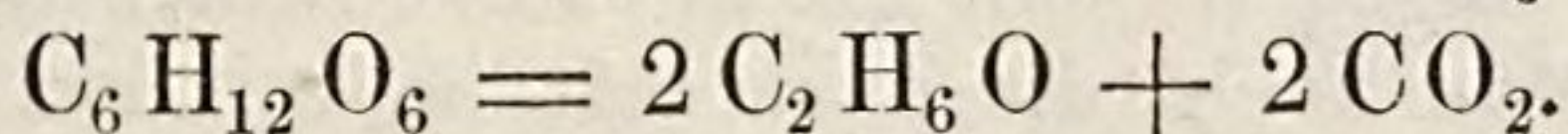
Der Traubenzucker kann künstlich aus den meisten Kohlehydraten dargestellt werden; aus Zellulose und Gummi durch Behandlung mit verdünnten Säuren; aus Stärke und Dextrin durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Diastase, einer Substanz, die sich beim Keimen der Getreidearten bildet; aus den meisten anderen Zuckerarten durch die Einwirkung von verdünnten Säuren. Fabrikmäsig wird er aus Stärke bereitet, indem man die Stärke mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Proz.) solange kocht, bis die Flüssigkeit durch Jod nicht mehr gebläut und durch Alkohol nicht mehr gefällt wird, worauf man die Schwefelsäure durch Kreide neutralisiert, die von dem entstandenen Calciumsulfat abgezogene Lösung über Knochenkohle filtriert, zur Konsistenz eines steifen Sirups abdampft und nochmals über Knochenkohle filtriert. Der so erhaltene Sirup wird entweder als Stärkesirup verkauft oder in Vakuumpfannen bis zur Krystallisation abgedampft, wobei sich der Zucker als körnig-krümelige Masse abscheidet. Wird dieselbe bei möglichst niedriger Temperatur geschmolzen und dann die Masse erkalten gelassen, so erstarrt dieselbe zu harten, dichten, krystallinisch körnigen Broten.

Der Traubenzucker krystallisiert selten in deutlichen, wohl ausgebildeten Krystallen, sondern meist in warzigen, krümeligen Massen, die aus kleinen sechsseitigen Tafeln von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6 + aq.$ bestehen, welche das Krystallwasser bei 100° vollständig abgeben. Er süßt etwa nur halb so stark wie Rohrzucker, ist weniger leicht löslich in Wasser ($\frac{80}{100}$) wie Rohr-

zucker, dagegen leichter löslich wie dieser in verdünntem Alkohol. Wasserfreier Traubenzucker schmilzt bei 146° und geht bei 170° , wo, wie erwähnt, der Rohrzucker unverändert bleibt, in Glycosan, $C_6H_{10}O_5$, und bei stärkerem Erhitzen in Karamel (s. S. 109) über. Mit Basen geht der Traubenzucker ähnliche, aber wenig beständige Verbindungen ein wie der Rohrzucker. Erhitzt man eine Traubenzuckerlösung mit Ätzkali oder Kalk, so bräunt sich dieselbe und wird schliesslich ganz schwarz. Der Traubenzucker oxydiert leicht und wirkt deshalb reduzierend; so fällt er aus Silberlösungen metallisches Silber; ist die Lösung durch Zusatz von Ammoniak alkalisch gemacht, so setzt sich das Silber an den Gefäßwänden als spiegelnde Fläche ab. Aus alkalischen Kupferlösungen scheidet er schon in der Kälte, rascher beim gelinden Erwärmen rotes Cuproxyd ab. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure wird der Traubenzucker in humusartige Produkte verwandelt, mit konzentrierter Schwefelsäure bildet er Zuckerschwefelsäure. Salpetersäure führt ihn in Zuckersäure und Oxalsäure über. Natriumamalgam reduziert ihn zu Mannit, als dessen Aldehyd der Traubenzucker betrachtet werden kann:



In Berührung mit Hefe wird derselbe in Gärung versetzt und verwandelt sich in Alkohol und Kohlensäureanhydrid:



Man benutzt den Traubenzucker zum Verstärken von zuckerarmem Weinmost (Gallisieren des Weines) und zum Erzeugen künstlicher Weine.

Fruchtzucker oder *Lävulose*, $C_6H_{12}O_6$, findet sich neben dem Traubenzucker im Honig, in dem Saft der reifen Früchte und in der durch Einwirkung verdünnter Säuren veränderten Rohrzuckerlösung. Man stellt ihn aus letzterer Lösung dar, indem man dieselbe mit Kalk zusammenreibt, den Brei stark auspresst, um die flüssige Kalkverbindung des Traubenzuckers zu entfernen und den festen trockenen Rückstand, der aus der Kalkverbindung des Fruchtzuckers besteht, mit Oxalsäure zersetzt. Dampft man die vom Calciumoxalat abfiltrirte Flüssigkeit ein, so erhält man eine glasartige, amorphe, zerfließliche Masse. Er wird krystallisiert erhalten, wenn man die konzentrierte Lösung nach mehrmaligem Behandeln mit absolutem Alkohol stehen läßt oder in dieselbe einige Fruchtzuckerkrystalle bringt. Der Fruchtzucker ist sehr süß, löst sich leichter in Wasser und Alkohol als der Traubenzucker, verhält sich gegen alkalische Kupferlösung wie der letztere, weicht aber dadurch von ihm ab, daß er die Polarisationsebene nach links ablenkt.

Galactose oder **Arabinose** ist eine mit Traubenzucker isomere Zuckerart, welche aus Milchzucker oder arabischem Gummi durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, gleich dem letzteren mit Salpetersäure Schleimsäure liefert und in kleinen tafelförmigen Krystallen erhalten werden kann. Sie ist weniger süß als Rohrzucker, in Alkohol und Äther unlöslich und verhält sich gegen alkalische Kupferlösung wie Traubenzucker, ist aber stärker rechtsdrehend als dieser.

An die Glycosen schliessen sich einige andere Zuckerarten von gleicher Zusammensetzung an, welche sich aber wesentlich durch die Eigenschaft von ihnen unterscheiden, daß sie nicht, weder direkt noch indirekt, gärfähig sind.

Inosit, $C_6H_{12}O_6$, findet sich im Muskelfleisch, im Lungengewebe, im Gehirn und in den unreifen Früchten der Leguminosen. Er krystallisiert mit 2 Mol. Wasser meist in blumenkohlartigen Massen, die süß schmecken.

Sorbin, $C_6H_{12}O_6$, ist im Saft der Vogelbeeren enthalten. Es krystallisiert in farblosen rhombischen Oktaedern, schmeckt süß und ist leicht in Wasser, weniger in Alkohol löslich.

Dambose, $C_6H_{12}O_6$, deren Methyläther (Dambosit) in gewissen Kautschukarten vorkommt. Er krystallisiert in sechsseitigen Prismen, schmeckt sehr süß, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol.

§. 54. **Saccharimetrie.** Um Rohrzucker vom Traubenzucker zu unterscheiden, schlägt man die folgenden Methoden ein:

Man übergießt ein Stückchen des Zuckers mit konzentrierter Schwefelsäure. Der Rohrzucker wird bei gelindem Erwärmen schwarz und verkohlt; der Traubenzucker dagegen geht in Zuckerschwefelsäure über und wird nicht geschwärzt. Man kocht die Zuckerlösung mit Kalium- oder Natriumhydroxyd: eine braune Färbung thut die Gegenwart des Traubenzuckers dar. Man bringt zu der Zuckerlösung eine alkalische Lösung von Kaliumkupfertartrat (siehe unten). Dieses Reagens wird erst bei längerem Kochen von Rohrzucker verändert, während Traubenzucker und Invertzucker schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen daraus rotes Cuproxyd fällen.

Zur Ermittlung des Zuckergehaltes von Lösungen wendet man dreierlei Methoden an: die aräometrische, die optische und die chemische Probe.

Die aräometrische Probe besteht in der Bestimmung des Volumgewichts der Zuckerlösungen mittels eigens zu diesem Zwecke konstruierter Aräometer: sogenannter Saccharimeter. Sie eignet sich vorzüglich nur für reine Zuckerlösungen.

Die optische Probe gründet sich auf die Erfahrung, daß der Rohrzucker und Traubenzucker in Lösung einen polarisierten Lichtstrahl nach rechts ablenken und daß das Drehungsvermögen der Lösung ihrem Zuckergehalt proportional ist. Ist demnach der Drehungswinkel, der durch eine Zuckerlösung in dem Polarisationsapparate hervorgerufen wird, bekannt, so kennt man auch den Gehalt der Lösung an Zucker. Die Messung des Drehungswinkels wird gewöhnlich mittels des Soleil-Ventzkeschen Polarimeters ausgeführt.

Unter den chemischen Proben ist die Fehlingsche Probe die wichtigste. Sie beruht darauf, daß Traubenzucker aus alkalischen Kupferlösungen Cuproxyd ausscheidet. Eine hierzu geeignete Kupferlösung, das Fehlingsche Reagens, erhält man, indem man eine Lösung von 34,64 g

krystallisiertem Kupfervitriol in etwa 100 g Wasser mit einer Lösung von 200 g Kaliumnatriumtartrat in 600 ccm Natriumlauge von 1,12 V.-G. vermischt und die schön blau gefärbte Flüssigkeit auf 1000 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung erfordern zur Reduktion 0,05 g Traubenzucker oder 0,0475 g Rohrzucker, nachdem derselbe in Invertzucker verwandelt ist. Da die Fehlingsche Lösung sich unter Einfluß des Lichtes zersetzt, so bewahrt man sie im Dunkeln in kleinen wohl verschlossenen Flaschen auf. Mit Wasser verdünnt, darf sie beim Erhitzen kein Cuproxyd abscheiden.

Will man Rohrzucker bestimmen, so wird 1 g deselben abgewogen, in einem 100-ccm-Fläschchen mit circa 50 ccm Wasser in Lösung gebracht, 30 bis 40 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt und eine Stunde im Wasserbade erwärmt, worauf die Inversion beendet ist. Hierauf neutralisiert man mit Baryumkarbonat, füllt bis zur Marke auf, filtriert und bringt die Zuckerlösung in eine Bürette. Andererseits erwärmt man 10 ccm der Kupferlösung, mit 40 ccm Wasser verdünnt, in einer Porzellanschale zum Sieden und läßt die Zuckerlösung allmählich in die blau gefärbte Kupferlösung fließen, bis alles Kupfer als rotes Cuproxyd niedergeschlagen und die darüber stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Sind n ccm Zuckerlösung zur vollständigen Reduktion verbraucht, so enthalten dieselben 0,0475 g Rohrzucker in Lösung.

Hat man die Aufgabe, nach derselben Methode ein Gemenge von Rohrzucker und einem anderen, reduzierenden Zucker zu analysieren, so hat man in der Differenz die Quantität des in der Flüssigkeit enthaltenen Rohrzuckers.

Will man eine Milchzuckerlösung nach dieser Methode bestimmen, so ist zu bemerken, daß bei Mengen von Milchzucker und Traubenzucker, welche das gleiche Gewicht Kohlenstoff enthalten, durch Milchzucker weniger Kupferoxyd reduziert wird als durch Traubenzucker. Die reduzierenden Mengen stehen im Verhältnis von 7 : 10.

II. Amylosen.

Die Glieder dieser Gruppe sind zum Teil in kaltem oder heissem Wasser löslich; andere quellen darin auf, und Zellulose ist darin ganz unlöslich. Durch Einwirkung von Säuren gehen sie alle in Glycosen über.

§. 55. **Stärke** oder **Stärkemehl**, $(C_6H_{10}O_5)_n$. Diese im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanz findet sich stets in den Zellen eingelagert, hauptsächlich in den Samen, Wurzeln und Knollen der Pflanzen.

Man gewinnt die Stärke fast nur aus Kartoffeln (14 bis 25 Proz.), Weizen (50 bis 70 Proz.) und Reis (70 bis 75 Proz.).

Um aus Kartoffeln Stärke darzustellen, werden dieselben auf Reibmaschinen, wie sie in der Rübenzuckerfabrikation angewendet werden, zerrieben, wodurch die Zellen, welche die Stärke enthalten, zerrissen werden. Der erhaltene Brei wird nun auf Siebvorrichtungen der verschiedensten Art mit Hilfe von Bürsten etc. und auffließendem Wasser ausgewaschen. Der Faserstoff der Zellen

bleibt zurück, während die Stärke durch die Maschen des Drahtnetzes geht und mit dem Wasser in große Bottiche fließt, worin sich dieselbe bald in dichter, fester Schicht zu Boden setzt. Die obere Schicht ist grau und wird entfernt, die untere weiße Schicht teils durch Abtropfen, teils mittels Gipsplatten oder vorteilhafter durch Ausschleudern vom größten Teil des Wassers befreit und dann auf Horden in Trockenstuben bis auf ungefähr 15 Proz. Wassergehalt vollends getrocknet. Der beim Auswaschen der Kartoffeln in den Sieben bleibende Rückstand, sowie das eiweißhaltige Auswaschwasser werden als Viehfutter benutzt.

Die Fabrikation der Stärke aus Weizen, in welchem sich außer Stärkemehl namentlich Kleber, ein mit Wasser eine zähe Masse bildender stickstoffhaltiger Körper, findet, kann so eingerichtet werden, daß ein großer Teil des Klebers als Nebenprodukt fällt (neueres Verfahren), oder auch so, daß derselbe gänzlich verloren geht (älteres Verfahren).

Nach dem neueren Verfahren macht man Weizenmehl mit Wasser zu einem steifen Teig an und wäscht diesen auf feinen Sieben mit Wasser aus. Der Kleber bleibt zurück und kann, mit Mehl angerührt, zu Suppennudeln und ähnlichen Nahrungsmitteln verarbeitet werden. Aus dem erhaltenen Stärkemehl haltenden Wasser setzt sich nach einiger Zeit die Stärke als weißes Mehl ab. Dieses Stärkemehl enthält aber noch eine geringe Menge Kleber, welche man dadurch entfernt, daß man die Stärke mit Wasser und etwas Sauerwasser (Wasser von einer früheren Operation herrührend) anrührt und sich selbst überläßt. Bei der alsbald eintretenden sauren Gärung entsteht Milchsäure und Essigsäure, welche den Kleber auflösen. Die so vom Kleber befreite Stärke wird mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach dem älteren Verfahren werden die ganzen Körner oder die geschrottene Frucht mit Sauerwasser eingeweicht und alsdann der Gärung überlassen. Die hierbei entstehenden Säuren wirken auf den Kleber teils lösend, teils lockernd ein, so daß derselbe, kurz ehe er in Fäulnis übergeht, in einen flüssigen Zustand kommt, in welchem er sich in der sauren Flüssigkeit vollkommen verteilt. Die Masse wird alsdann in hanfene Säcke eingefüllt und unter Wasser ausgetreten oder vorteilhafter in siebartig durchlöcherten Waschtrommeln ausgewaschen. Die Stärke wird nun in der oben angegebenen Weise gereinigt und getrocknet. Die Rückstände, aus Hülsen und erweichtem saurem Kleber bestehend, werden als Schweinefutter benutzt.

Betrachtet man das Stärkemehl unter dem Mikroskop, so erscheint es in kleinen, teils kugeligen, teils ovalen oder stumpfeckigen Körnern, die aus konzentrischen, zwiebelschalenartig übereinander gelagerten Schichten bestehen. Das Zentrum des Kornes

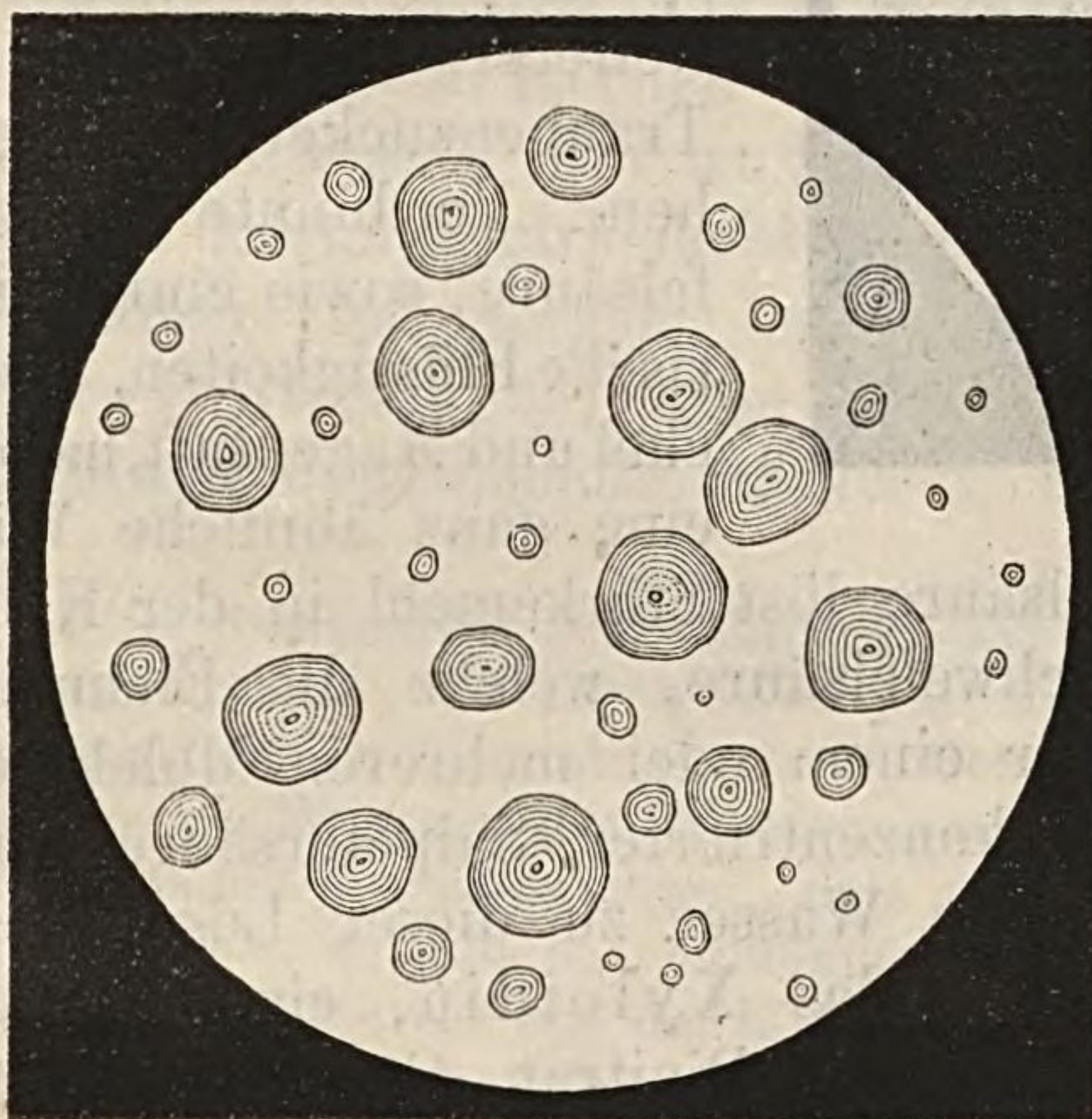
wird gewöhnlich aus einem luftgefüllten Hohlraum gebildet, um den die einzelnen Schichten, welche durch dünne Häute von Zellulose voneinander getrennt sind, gelagert erscheinen. Grösse und

Fig. 20.



Gestalt dieser Körner ist bei den verschiedenen Stärkemehlarten sehr verschieden, so daß man schon hieraus nicht selten den Ursprung einer Stärkemehlsorte erkennen kann. Die Kartoffelstärke (Fig. 20) hat die Form eiförmiger Kügelchen, glänzt in der Sonne, fühlt sich hart an und hat immer eine mehr pulverige als klumperige Beschaffenheit. Die Weizenstärke (Fig. 21) dagegen besteht aus glanz-

Fig. 21.



losen, linsenförmigen, größeren und zahlreichen kleineren Körnchen, denen keine von den dazwischen liegenden Größen beigemischt sind. Die Körner hängen sich im feuchten Zustande gerne aneinander, weshalb die im Handel vorkommende Weizenstärke immer zu lockeren Klumpen zusammengebacken ist. Zu Pulver zerrieben ist sie unter dem Namen Puder bekannt.

Das Stärkemehl ist ein weißes, glänzendes, sehr hygroskopisches Pulver, welches geschmacklos und geruchlos ist, mit Ausnahme der Kartoffelstärke, die einen eigentümlichen Geruch besitzt, welcher von einem flüchtigen Öl

herrührt, das man durch Waschen mit Weingeist entfernen kann. Es ist in kaltem Wasser, Alkohol und Äther unlöslich. Rührt man Stärke mit Wasser zu einem dünnen Brei an, gießt diesen in kochendes Wasser und kocht noch kurze Zeit, so erhält man eine dicke, gallertartige Masse, den sogenannten Kleister.

Die Stärkekörner saugen hierbei Wasser ein und schwellen dadurch so auf, daß die einzelnen Schichten derselben zerplatzen. Beim Kochen stärkemehlhaltiger Nahrungsmittel, wie Reis, Gries, Bohnen etc., erleiden die Körner eine ganz ähnliche Veränderung, und erklärt sich dadurch das starke Aufquellen dieser Nahrungsstoffe, wenn sie mit Wasser gekocht werden. Der Kleister von Weizenstärke ist dicker und trüber und besitzt größere Haltbarkeit als der von Kartoffelstärke. Kocht man den Kleister längere Zeit, so wird er dünner und es entsteht lösliche Stärke, welche aus der wässerigen Lösung durch Zusatz von Alkohol als weißes Pulver gefällt werden kann; sie hat dieselbe Zusammensetzung wie die unlösliche und färbt Jod ebenso intensiv blau (siehe unten).

Erhitzt man Stärkemehl bis auf 210° , so verwandelt es sich in Dextrin. Gewisse in Zersetzung befindliche Eiweißkörper, die

Fig. 22.



man Fermente oder Gärungserreger nennt, wie z. B. die Diastase, bewirken, wenn sie mit Stärke und Wasser einer Temperatur von 70° ausgesetzt werden, daß erstere Wasser aufnimmt und sich in Maltose und Dextrin spaltet, welche dann bei weiterer Einwirkung in Traubenzucker übergehen. Verdünnte Schwefelsäure, sowie einige tierische Flüssigkeiten, Speichel und Magensaft, haben eine ganz ähnliche Wirkung.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Stärkemehl in der Kälte auf und bildet Stärkemehlschwefelsäure, welche die Elemente der beiden Substanzen weniger einem oder mehreren Molekülen Wasser enthält. Von höchst konzentrierter Salpetersäure wird es ebenfalls aufgelöst; setzt man Wasser zu dieser Lösung, so fällt eine explosive Verbindung, das Xyloidin, ein Gemisch von Mononitrat, $C_{12}H_{19}O_9(NO_3)$, und Dinitrat, $C_{12}H_{18}O_8(N_2O_3)_2$, heraus. Beim Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Oxalsäure. Jod färbt die Stärke, selbst die unveränderten Körnchen, leichter aber die aufgequollenen (Kleister) intensiv blau, eine Reaktion, durch welche die kleinsten Mengen sowohl von Stärke wie von Jod nachgewiesen werden können. Die blaue Jodstärke ist eine lose chemische Verbindung beider Substanzen; schon beim Erwärmen

zerfällt sie und die blaue Farbe verschwindet, erscheint aber wieder beim Erkalten.

Das Stärkemehl bildet einen Bestandteil vieler Nahrungsmittel, ferner dient es als Stärkekleister zum Leimen des Papiers, Steifen der Wäsche, Verdicken der Beizen und beim Appretieren der Stoffe. Zum Steifen der Wäsche gibt man der Weizenstärke den Vorzug,

Fig. 23.



weil die Kügelchen derselben weniger groß sind und sich daher beim Plättten nicht so leicht zu Klümpchen zusammenballen und durch das Plätt-eisen fortschieben.

Der Sago (Fig. 22) ist die in eigentümlicher Weise behandelte Stärke aus dem Marke verschiedener Palmen. Dieses wird über Sieben ausgewaschen und die erhaltene Stärke in feuchtem Zustande gekörnt, d. h. durch Siebe gedrückt, wobei man

die Körner auf heiße Metallplatten fallen läßt, wodurch sie zum Teil in Kleister verwandelt und zugleich getrocknet werden. Die Körner behalten beim Kochen mit Wasser ihre rundliche Gestalt und quellen stark auf. Der unechte Sago wird auf dieselbe Weise aus dem Kartoffelstärkemehl erhalten. Er besitzt selten die Härte des echten und zergeht in Wasser viel leichter zu Kleister. Arrowroot (Fig. 23), eine aus den Wurzelknollen westindischer Marantaceen stammende Stärkeart, findet arzneiliche Anwendung.

Dem Stärkemehl sehr ähnlich und von gleicher Zusammensetzung sind das Inulin, das Lichenin und Glycogen.

Das Inulin kommt außer in den Wurzeln von *Inula Helenium* in den meisten Wurzeln der Pflanzen aus der Familie der Kompositeen vor und ist dadurch ausgezeichnet, daß es sich in kochendem Wasser, ohne einen Kleister zu bilden, vollkommen auflöst, beim Erkalten aber als ein zartes, weißes Pulver aus der Lösung abscheidet. Durch Jod wird es nicht blau, sondern gelb gefärbt.

Das Lichenin findet sich in verschiedenen Flechten, namentlich im isländischen Moose und erteilt diesem die Eigenschaft, durch Kochen mit Wasser eine Flüssigkeit zu liefern, die beim Erkalten sich in eine kleisterähnliche Gallerte verwandelt. Die getrocknete Gallerte stellt das Lichenin dar; es wird durch Jod gelb bis braun gefärbt und geht beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker über.

Das Glycogen oder tierische Stärkemehl ist in der Leber der Säugetiere und der Menschen enthalten. Es stellt ein weißes amorphes

Pulver dar, welches in Wasser kleisterartig aufquillt und sich beim Erwärmen rasch zu einer opalisierenden Flüssigkeit löst. Jod bewirkt eine braune bis dunkelrote Färbung.

Dextrin oder Stärkegummi, $(C_6H_{10}O_5)_n$. Dextrine nennt man eine Anzahl von stark nach rechts polarisierenden Zwischenprodukten, welche bei der Umwandlung von Stärke in Zucker entstehen. Beim Kochen von Stärke mit Säuren entsteht zunächst Amylodextrin, welches durch Jod blau, dann Erythrodextrin, welches von Jod rot und darauf das gewöhnliche Dextrin, welches durch Jod nicht gefärbt wird; endlich Traubenzucker.

Wie schon oben erwähnt wurde, geht das Stärkemehl beim Erhitzen auf 210° in Dextrin über. Feuchtet man die Stärke mit Wasser, welches mit etwa 2 Proz. Salpetersäure versetzt ist, an, so findet diese Umwandlung schon bei 110° statt. Man pflegt dieses Verhalten zur Darstellung des Dextrins im großen zu benutzen. Auch durch Einwirkung von Diastase auf Stärke wird Dextrin erzeugt. Man setzt zu warmem Stärkekleister einen wässerigen Malzaufguß und erwärmt solange auf 60 bis 70° , bis der Kleister dünnflüssig und durchsichtig geworden ist und erhitzt hierauf rasch zum Kochen. Durch die Einwirkung der Diastase wird die Stärke in ein Gemisch von Dextrin und Traubenzucker verwandelt und durch das Kochen die Wirkung der Diastase aufgehoben und dadurch die weitere Umwandlung des Dextrins in Traubenzucker verhindert. Kocht man nicht, so verwandelt sich das Dextrin allmählich vollständig in Traubenzucker.

Das Dextrin bildet eine farblose oder gelbliche gummiartige Masse, die sich in Wasser zu einem Schleim löst. Setzt man zu einer Dextrinlösung etwas Kaliumhydroxyd, dann einige Tropfen einer verdünnten Kupfersulfatlösung, so wird das Gemenge weiß und setzt, auf 85° erhitzt, Cuproxyd ab. Durch diese Reaktion unterscheidet sich das Dextrin von dem Gummi, mit dem es sonst übereinstimmt. Da das Dextrin die natürlichen Gummiarten in ihren meisten Anwendungen vollkommen ersetzt und billiger zu stehen kommt, so wird es häufig anstatt diesen angewendet.

§. 56. **Gummiarten**, $(C_6H_{10}O_5)_n$. Unter dem Namen Gummi faßt man eine Anzahl von Kohlehydraten zusammen, welche amorph sind, sich in Wasser zu klaren, stark klebrigen und klebenden Flüssigkeiten lösen oder damit aufquellen, aus ihren wässerigen Lösungen durch Alkohol gefällt werden und durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker übergehen.

Arabisches Gummi oder Arabin, die bekannteste unter den Gummiarten, fließt aus mehreren in Arabien, Ägypten und am Senegal vorkommenden Akaziaarten freiwillig aus. Es bildet je nach der Reinheit weißse oder gelbe bis braune Massen von

glasähnlichem Glanze und muscheligem Bruche, welche sich leicht und vollständig in Wasser zu einer sauer reagierenden klebrigen Flüssigkeit von fadem Geschmack lösen. Es besteht aus den Kalium- und Calciumsalzen der Gummisäure. Man erhält dieselbe als weiße amorphe Masse, wenn man zu einer Lösung des arabischen Gummis Salzsäure setzt und dann mit Alkohol fällt.

Das arabische Gummi wird wegen der klebrigen Beschaffenheit seiner Lösung häufig benutzt, um Papier etc. zusammenzuleimen oder auch um pulverige Körper in eine zusammenhängende Masse zu verwandeln (Pastellfarben, Räucherkerzen etc.); die Lösung hat ferner eine dicke Konsistenz und hält fein verteilte Körper suspendiert, deshalb findet das Gummi Anwendung zur Bereitung der gewöhnlichen Tinte, in den Druckereien als Verdickungsmittel der Farben und Beizen, endlich dient es als Heilmittel, als Appreturmittel u. s. w.

Pflanzenschleim oder **Bassorin** ist der wesentliche Bestandteil des Tragantgummis, welches in weißen bis gelblichen Körnern oder bandförmig gewundenen Stücken in den Handel kommt und aus einigen im Orient vorkommenden Astragalusarten ausfließt, ferner des Bassoragummis, eines von einigen Akaziaarten abstammenden Gummis. Er verhält sich in vielen Beziehungen wie Gummi, unterscheidet sich aber von letzterem durch seine Unlöslichkeit in Wasser, indem er darin nur zu einer trüben und klebrigen, dem Stärkekleister ähnlichen Flüssigkeit aufquillt.

Der Pflanzenschleim enthält immer eine namhafte Menge unorganischer Salze, besonders Calciumphosphat, welche seine Verschiedenheit von Gummi zu bedingen scheinen; wenigstens erhält man durch Beseitigung der Salze aus dem Pflanzenschleim mittels Salzsäure einen Körper, dessen Eigenschaften mit jenen des Gummis übereinstimmen.

Kleinere Mengen von Pflanzenschleim finden sich fast in jeder Pflanze; besonders reichhaltig sind gewisse Samen, Knollen und Wurzeln. So der Flohsamen, Leinsamen, die Quittenkerne, die Wurzeln von Eibisch, die Knollen mehrerer Orchideen (Salep), Karragheen (eine gelblichweiße Meeresalge) u. s. w. Oft treten Gemenge von Gummi und Pflanzenschleim auf. So ist z. B. das aus den Kirsch- und Pflanzenbäumen ausfließende Kirschgummi (Cerasin) ein solches Gemenge und daher nur zum Teil in Wasser löslich.

Man benutzt den Tragantgummi und die an Pflanzenschleim reichen Pflanzen- und Pflanzenteile in der Technik als Kleb-, Steifungs- und Verdickungsmittel und in der Medizin zur Bereitung schleimiger, einhüllend und suspendierend wirkender Dekokte.

Pektinkörper. Mit diesem Namen bezeichnet man im Pflanzenreiche sehr verbreitete, besonders reichlich aber im Mark fleischiger Früchte und Wurzeln vorkommende Stoffe, deren Zusammensetzung und Eigenschaften nur sehr unvollkommen gekannt, die aber wahrscheinlich zu den Gummiarten zu rechnen sind. Man nimmt an, daß in den Pflanzen ein für sich in Wasser unlöslicher Stoff, die Pektose, vorkommt, der durch verschiedene Einflüsse, namentlich durch schwache Säuren und durch ein in denselben Pflanzen befindliches Ferment in Lösung übergeht und nun so die sogenannten Pektinstoffe erzeugt, von denen das Pektin, $C_{16}H_{24}O_{16}$, der wichtigste ist. Dasselbe findet sich fertig in reifen Früchten und läßt sich aus dem Saft reifer Birnen darstellen, indem man denselben zur Abscheidung des Kalkes mit Oxalsäure, hierauf zur Fällung der Eiweißkörper mit Gerbsäure behandelt und aus dem Filtrat das Pektin durch Alkohol niederschlägt. Aus konzentrierten Lösungen fällt es in Gestalt langer Fäden, aus verdünnten in Form einer Gallerte nieder. Getrocknet ist es weiß, in Wasser löslich, geschmacklos und wird in Lösung durch Bleiessig gefällt. Das Pektin soll die Ursache sein, daß gewisse Pflanzensäfte nach dem Einkochen mit Zucker zu einer gallertartigen Masse (Gelee) gestehen. Bei längerem Stehen an einem kühlen Orte verlieren die Fruchtsäfte die Eigenschaft zu gelatinieren; davon macht man Anwendung, wenn man flüssig bleibende Fruchtsirupe, z. B. Himbeer- oder Kirschensirup, bereiten will.

§. 57. **Cellulose oder Pflanzenzellstoff**, $(C_6H_{10}O_5)_n$. Die Cellulose bildet die Wand der Pflanzenzellen. Diese Membran ist aber meist und besonders im festen Holz mit anderen der Cellulose ähnlichen Substanzen (inkrustierende Materien) und Mineralsalzen teils überzogen, teils durchdrungen, ja bisweilen sind die Zellen ganz und gar mit letzteren erfüllt. Um reine Cellulose darzustellen, wendet man am besten Hollundermark, Leinwand, Baumwolle oder ungeleimtes Papier an, die man nacheinander mit Wasser und verdünnter Kaliumlauge kocht, dann mit Chlorwasser behandelt und schließlich mit verdünnter Essigsäure, mit Alkohol und Äther auszieht. Feines Filtrierpapier (besonders das sogenannte schwedische) ist übrigens fast reine Cellulose.

Die Cellulose ist weiß, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich und zeigt immer die Struktur des Pflanzengewebes, aus dem sie dargestellt wurde. Das einzige Lösungsmittel für Cellulose ist eine Auflösung von Kupferhydroxyd in Ammoniak (Schweizers Reagens); aus dieser Lösung wird sie durch Säuren, Alkalisalze, Gummi und Zucker als ein amorphes, weißes Pulver niedergeschlagen. In reinem Zustande ist sie an der Luft beständig, im Holze und mit beigemengten stickstoffhaltigen Produkten vermengt,

bei Zutritt von Luft und Feuchtigkeit verbrennt sie langsam und geht in eine bröckelige, braune, moderige Substanz über. Durch schmelzendes Ätzkali und längeres Kochen mit Salpetersäure wird sie in Oxalsäure verwandelt.

In Schwefelsäure quillt die Cellulose anfangs auf, löst sich aber dann vollständig und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein weißer Körper aus, welcher ähnlich wie Stärkemehl durch Jod blau gefärbt und daher Amyloid genannt wird. Dieses Verhalten der Cellulose dient als Erkennungsmittel derselben: befeuchtet man nämlich Cellulose haltende Gewebe mit Jodlösung und setzt hierauf Schwefelsäure zu, so färben sich die aus Cellulose bestehenden Teile deselben blau. Taucht man ungeleimtes Papier einige Sekunden in ein kaltes Gemisch von 2 Raumteilen Schwefelsäure und 1 Raumteil Wasser, so wird die Cellulose oberflächlich in Amyloid verwandelt und das Papier erscheint nach dem sofortigen Auswaschen mit Wasser, verdünntem Ammoniak und wieder mit Wasser und Trocknen pergamentähnlich, wasserdicht und sehr zähe (Pergamentpapier oder vegetabilisches Pergament), so daß es sich zu luftdichter Verschliefung von Gefäßen statt tierischer Blase, zu Buchbinder- und Galanteriearbeiten¹⁾, zu Plänen und Zeichnungen, namentlich zu Bauzeichnungen, die nicht selten der Nässe ausgesetzt sind, u. s. w. verwenden läßt. In Wasser quillt das Pergamentpapier auf und wird schlüpferig; in diesem Zustande eignet es sich vortrefflich zu Diffusionsversuchen und zur Dialyse (vergl. u. Ch. S. 23). Wird die Cellulose mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so entsteht anfangs der oben erwähnte mit Jod sich bläuende Körper; bei anhaltendem Kochen damit aber entstehen Dextrin und Traubenzucker.

Durch ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure geht die Cellulose ohne Formveränderung in einen Salpetersäureäther über. Die Eigenschaften des so erhaltenen Produktes sind je nach der Darstellung verschieden, alle sind jedoch in hohem Grade explosibel. Zur Herstellung der Schiefsbaumwolle oder Pyroxylin, $C_{12}H_{14}O_{10}(NO_3)_6$, bringt man die Baumwolle in die 300fache Menge eines kalten Gemisches von 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 3 Tln. Schwefelsäure, läßt sie 5 Minuten lang darin, worauf man sie abgießt und in ein frisches Säuregemisch bringt, in welchem sie 48 Stunden lang verbleibt. Man schleudert sie dann aus, wäscht sie anhaltend in fließendem Wasser, taucht sie in kochende Pottaschelösung und wäscht wieder

¹⁾ Pergamentpapier löst sich beim Aufleimen auf Holz, Pappe etc. leicht wieder los. Um dies zu vermeiden, wird die zu leimende Seite mittels Alkohol erweicht und dann noch feucht auf das mit Leim überstrichene Material aufgelegt.

mit Wasser. Man preßt nun die Wolle aus und trocknet sie bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur. Durch reduzierende Agenzien, z. B. durch Behandlung mit Ferrochlorid wird sie wieder in gewöhnliche Baumwolle verwandelt.

Die Schiefsbaumwolle ist als Ersatzmittel für Schießpulver empfohlen worden, aber wegen gewisser Nachteile noch wenig in Aufnahme gekommen. Von Säuren und Alkalien, von Chromsäure und Kaliumpermanganat u. s. w. wird sie nicht angegriffen, und sie wird deshalb zum Filtrieren von Säuren, Laugen, Lösungen von Chromsäure u. dgl. angewendet. In Wasser und Alkohol ist die Schiefsbaumwolle unlöslich, in einem Gemisch von Alkohol und Äther ist sie, je nachdem die Nitrierung mehr oder weniger vollständig vor sich gegangen ist, löslich oder unlöslich. Das Hex-nitrat, wie es nach obigem Verfahren erhalten wird, ist darin unlöslich und löst sich auch nicht in Äther, absolutem Alkohol, Methylalkohol, Eisessig und Essigäther. Behandelt man Baumwolle nur einige Minuten mit dem Säuregemisch, so bilden sich Tetranitrat, $C_{12}H_{16}O_{10}(NO_3)_4$, und Trinitrat, $C_{12}H_{17}O_{10}(NO_3)_3$, welche auch durch längere Einwirkung von nicht ganz konzentrierter Säure entstehen. Sie sind weniger explosiv, lösen sich aber leicht in einem Gemisch von Alkohol und Äther (3 Vol. Äther und 1 Vol. Alkohol) und auch in Methylalkohol und in Essigäther. Erstere Lösung bildet eine klebrige opalisierende Flüssigkeit, welche man Kollodium nennt. Wird diese Lösung auf eine Fläche gestrichen, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine feine aber feste, durchscheinende und für Wasser undurchdringliche Haut. Man bedient sich des Kollodiums in der Medizin bei Verwundungen und in der Photographie, um mittels desselben die lichtempfindlichen Substanzen auf die Oberfläche des Glases zu fixieren.

Das sogenannte Celluloid ist ein Gemenge von Schiefsbaumwolle und Kampfer, welches beim Erhitzen plastisch wird, sich leicht färben läßt und als Ersatz von Elfenbein, Bernstein, Schildpatt u. s. w. dient.

Gespinnstfasern. Manche Pflanzen enthalten reichlich langgestreckte röhrenartige Zellen, deren Aggregat uns die verschiedenen Gespinnstfasern liefert. Bei uns sind besonders die Flachsfaser und die Baumwolle im Gebrauch.

Die Flachsfasern sind die Bastzellen des Flachses. Um dieselben in zum Verspinnen geeignetem Zustande zu erhalten, unterwirft man die Stengel nach eingetretener Reife des Samens dem sogenannten Rösten, welches in einem Verwesungs- und Fäulnisprozesse besteht, der das ganze Zellgewebe auflockert, ohne die festeren Bastfaserzellen merklich zu verändern, wonach man eine mechanische Abtrennung der letzteren einleiten kann, die bei der frischen Pflanze unmöglich wäre. Man unterscheidet die Tauröste und die Wasserröste.

Bei der ersteren legt man die Pflanzen in dünnen Lagen reihenweise auf Wiesen oder Stoppelfelder, wobei die Feuchtigkeit und die atmosphärische Luft die Verwesung bedingen. Bei der Wasserröste werden die Pflanzen in Wasser eingesenkt, welches bei langsamem Ab- und Zufluss eine Temperatur von circa 18° zeigt. In beiden Fällen entwickeln sich übelriechende Fäulnisprodukte, und die dabei entstehenden löslichen Substanzen färben die sonst farblose Faser gelblich bis braun. Vorteilhafter ist es, die Stengel, nach dem sogenannten amerikanischen Röstverfahren, in erwärmtes Wasser einzusenken, wobei der Fäulnisprozess einen raschen und regelmäßigen Verlauf nimmt und von den Witterungsverhältnissen unabhängig erscheint. In dem Zeitpunkt, wo die Fäulnis so weit vorgeschritten ist, daß die Bastfasern sich leicht loslösen, ohne selbst von der Fäulnis betroffen zu sein, werden die Stengel scharf getrocknet, durch Hin- und Herbiegen (Brechen) die brüchige Holz- und Rindensubstanz entfernt und hierauf mittels der Hechel die Fasern möglichst voneinander getrennt und zugleich parallel gelegt. Die so erhaltene Faser wird dem Spinnen und Weben unterworfen. Die daraus angefertigte Leinwand pflegt man in der Regel zu bleichen. Dies geschieht entweder durch die Rasenbleiche oder Chlorbleiche. Bei der ersteren wird die Leinwand durch längere Zeit unter öfterem Befeuchten auf Rasenplätzen der Luft und dem Lichte ausgesetzt und der hierdurch veränderte und löslich gewordene Farbstoff von Zeit zu Zeit durch Kochen mit Lauge (Bäuchen) entfernt. Bei der Chlorbleiche unterstützt man die Wirkungen dieser Mittel durch wiederholtes Eintauchen in eine Lösung von Chlorkalk oder Natriumhypochlorit abwechselnd mit verdünnter Schwefelsäure, Walken und Waschen. Um den durch Chlorbleiche gebleichten Zeugen das Chlor vollständig zu nehmen, taucht man sie in eine schwach angesäuerte Lösung von Natriumhyposulfit oder Calciumsulfit.

Die Baumwolle ist die fadenförmige Haarkrone der Samen der Baumwollenpflanze und besteht ihre Verarbeitung zu einem zum Verspinnen geeigneten Produkte nur in einer rein mechanischen Trennung der Faser von den übrigen Teilen der Pflanze. Sie ist schön weiß (nur bei der Nankingbaumwolle gelb) und bedarf keiner Bleiche. Wenn demungeachtet aber die baumwollenen Garne und Zeuge doch gebleicht werden, so hat dies nur zum Zweck, die beim Spinnen und Weben derselben hinzugekommenen fettigen, schweißigen und mehligten Körper (Schlichte etc.) wieder wegzuschaffen. Man bewirkt dies durch Kochen mit Lauge oder Kalkmilch und Eintauchen in eine Chlorkalklösung, wobei man wie oben angegeben verfährt.

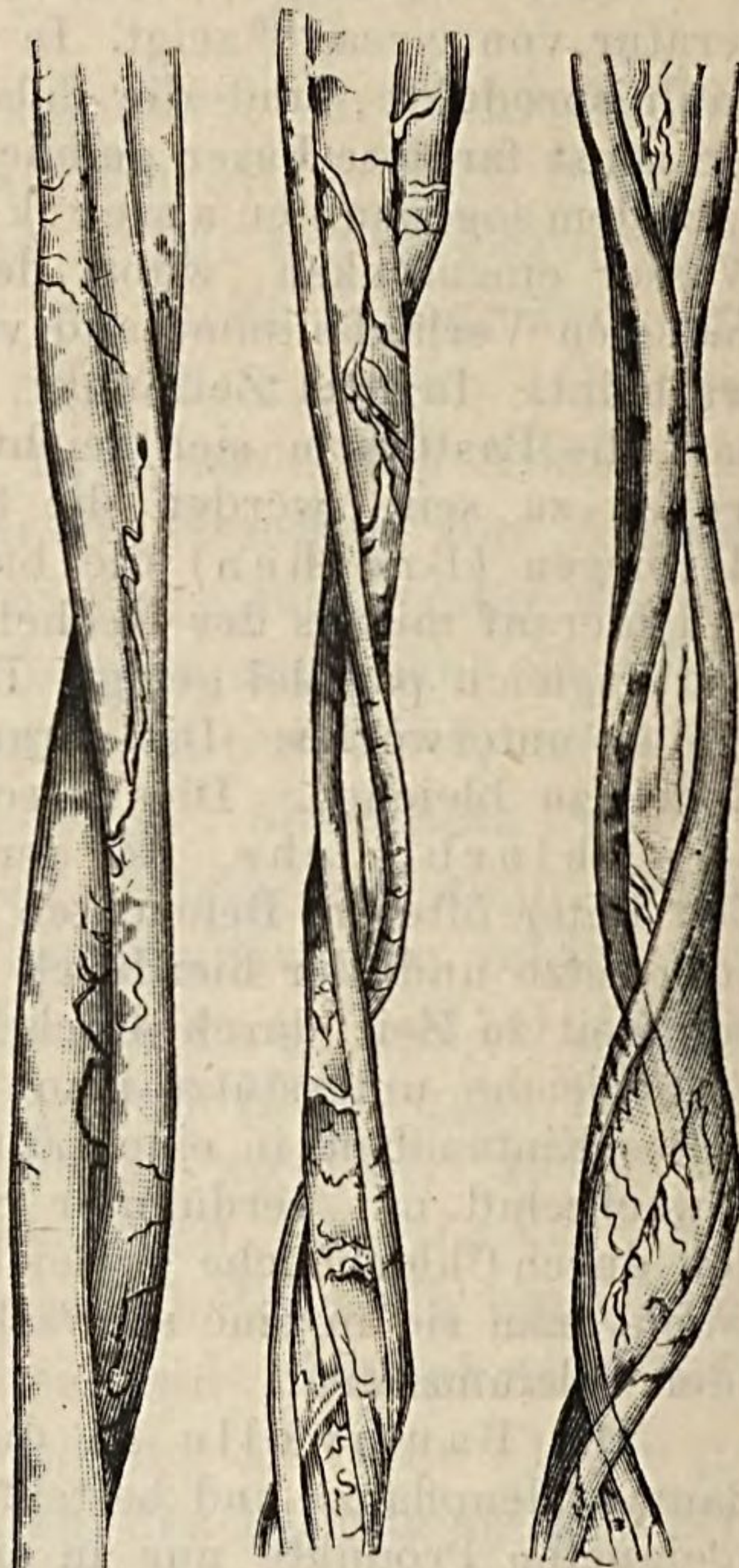
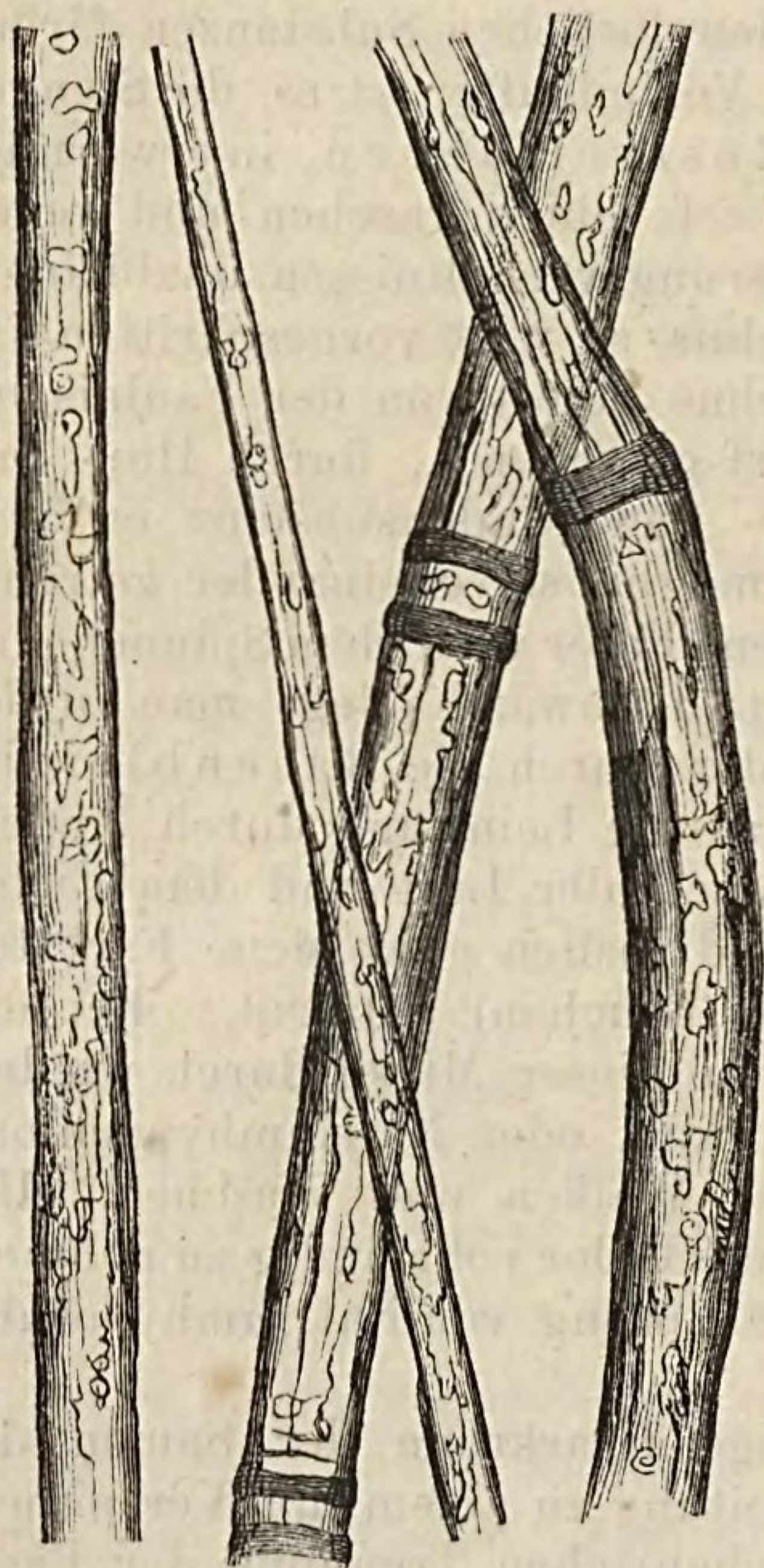
Um den gebleichten Leinen- oder Baumwollstoffen ein für den Handel erforderliches Ansehen zu geben, werden sie appretiert. Die Appreturmasse besteht aus Stärke mit oder ohne Zusatz von Leim, Wachs, Paraffin u. dergl., der man eine geringe Menge einer blauen Farbe (Smalte, Indigokarmin, Berlinerblau) zusetzt, um die gelbliche Farbe der gebleichten Stoffe zu verdecken.

Unter dem Mikroskope lassen sich die Leinenfasern von den Fasern der Baumwolle leicht unterscheiden. Die ersteren (Fig. 24 a. f. S.) bilden Röhren mit so dicken Wänden, daß sie nicht einsinken oder platt werden, sondern eine glatte, rundliche Form zeigen, die Fäden der Baumwolle (Fig. 25 a. f. S.) dagegen sind lange, dünnwandige Zellen, die beim Austrocknen zusammenfallen und so die Form eines an den Rändern aufgerollten Bandes annehmen. Diese Form behält sie bei ihrer Verarbeitung bei, weshalb die aus ihr gefertigten Gewebe sich von den aus anderen Fasern bereiteten durch ihre lose, wollige Beschaffenheit unterscheiden. Der verhältnismäßig große Luftraum macht sie zu einem schlechten

Wärmeleiter und verleiht ihr eine gewisse Undurchsichtigkeit, was unter gewissen Umständen für die Papierfabrikation von Wichtigkeit ist. Den

Fig. 25.

Fig. 24.



Querschnitt der Faser zeigt Fig. 26 und Fig. 27 stellt denselben nach dem Trocknen dar.

Fig. 26.

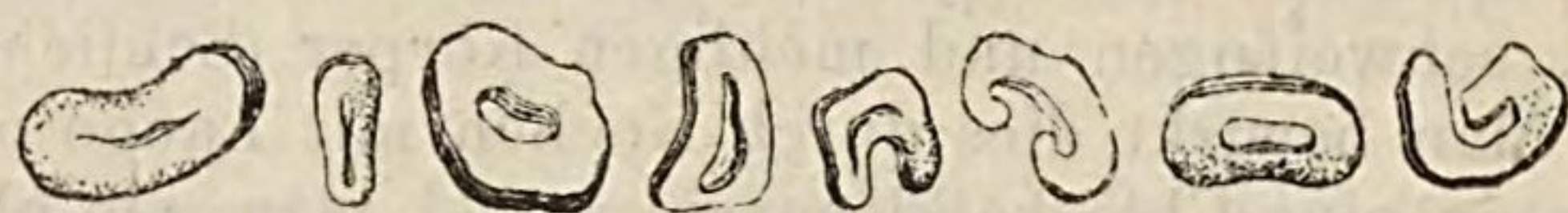
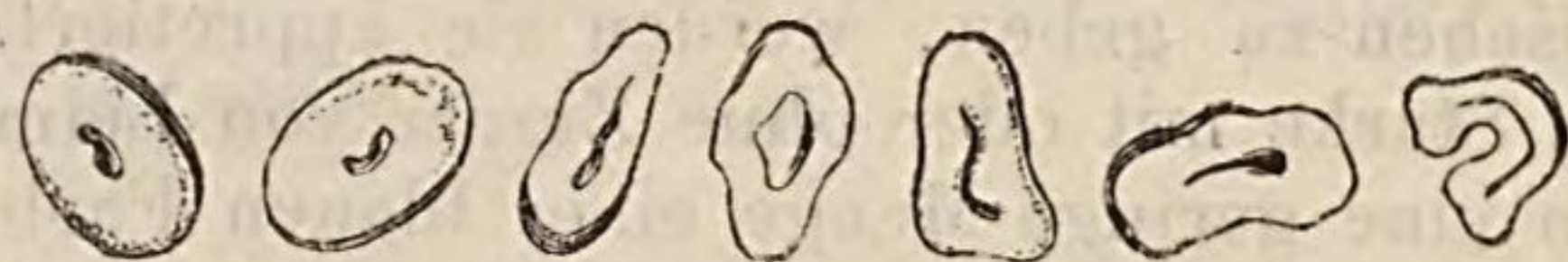


Fig. 27.



Papier. Das Papier ist eine nach Bedürfnis verschieden dicke Lage von feinen durcheinander gefilzten Pflanzenfasern. Das Hauptrohmaterial für die Papierfabrikation bilden die Lumpen, und zwar leinene für feine, baumwollene für ordinäre Papiersorten und namentlich für Fließpapier. Die Lumpen werden sortiert, zerschnitten, gewaschen und dann in dem sogenannten Holländer zu einem Brei zerfasert; dieser ist ein hölzerner oder steinerner Trog, in welchem eine schnell um ihre Axe drehende, mit Messern besetzte Walze über einer eisernen Platte, an welcher ebenfalls Messer befestigt sind, sich bewegt. In dem Trog, der mit Wasser gefüllt wird, werden die Lumpen durch die gegeneinander greifenden Messer der Walze und der Eisenplatte vielfach zerrissen und bilden mit dem beständig

nachströmenden Wasser einen Brei, dessen Feinheit durch die leicht zu regelnden Abstände der Klingen bedingt ist. Gewöhnlich bringt man in die Holländer noch Chlorkalk, um die Papiermassen zu bleichen, worauf dann Waschen mit Wasser folgt und der gehörig vorbereitete Brei, das Ganzzeug, entweder durch Schöpfen auf in Rahmen gespannte Siebe (Hand- oder Büttenpapier) oder mittels der Papiermaschinen (Maschinenpapier) zu Papier geformt wird. Durch Pressen und Trocknen erhält das Papier Glätte und Festigkeit. Soll das Papier zum Schreiben dienen, so muß es geleimt werden. Früher bediente man sich dazu ausschließlich einer Lösung des tierischen Leims, in die man das Papier eintauchte; jetzt setzt man dem Ganzzeug gewöhnlich einen Füllstoff wie Kreide, Gips, Thon oder Bariumsulfat in Breiform zu, sowie auch etwas Ultramarin, um eine gelbliche Färbung zu verdecken und dann eine Lösung von Harzseife nebst Stärke und nach einiger Zeit Alaun oder Aluminiumsulfat. Hierbei bildet sich Kalium- oder Natriumsulfat, das sich in Wasser löst, also aus der Masse entfernt wird, und fett- und harzsaures Aluminium, das sich als unlöslich innig mit der Papierfaser vermennt (vegetabilische Leimung). — Der stets zunehmende Papierverbrauch gab Veranlassung, auch andere vegetabilische Substanzen — Holz, Stroh u. s. w. — zu Papierstoff zu verarbeiten und denselben entweder unmittelbar zur Papierbereitung zu verwenden oder in entsprechenden Mengen der Lumpenpapiermasse zuzusetzen.

Pappe oder Pappendeckel wird in ähnlicher Weise, wie Handpapier fabriziert.

Papiermaché wird durch Kochen der Papiermasse mit Leimlösung, Gummi oder Stärkekleister, häufig auch mit Sand, Thon, Kreide oder Schwerspat dargestellt.

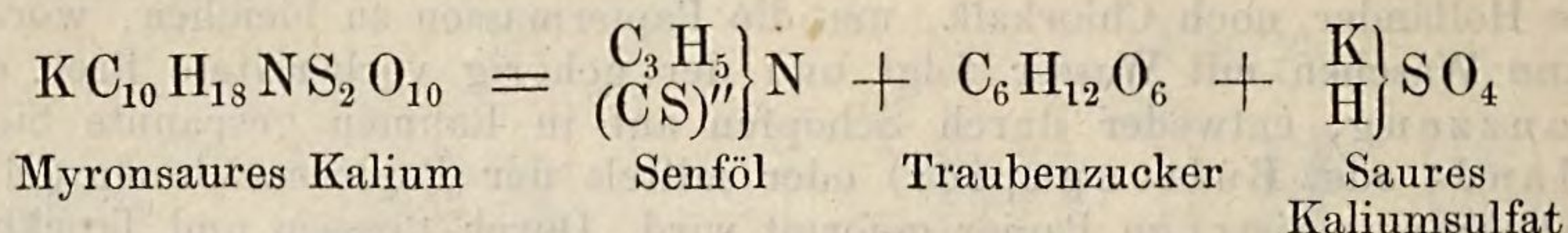
Tunicin, ein der Cellulose sehr ähnlicher Körper, wurde in der Haut der Schlangen, der Seidenwürmer und in den äußeren Hüllen vieler Tunicaten u. s. w. gefunden.

4. Glycoside.

§. 58. Glycoside nennt man eine Gruppe organischer, im Pflanzenreiche sehr verbreiteter Verbindungen, welche die gemeinsame Eigenschaft haben, bei der Einwirkung von Säuren, Alkalien oder Fermenten, gewöhnlich unter Aufnahme von Wasser, sich in gärungsfähigen Zucker — meistens Traubenzucker — und eine Menge anderer Produkte zu spalten, unter welchen man Säuren, Aldehyde, Ammoniak etc. findet. Die Mehrzahl dieser sind als Äther von Zuckerarten oder von Verbindungen, die leicht in Zucker übergehen, wie Gummi u. s. w. zu betrachten. Von den zahlreichen Glycosiden werden wir mehrere später bei ihren Spaltungsprodukten beschreiben und erwähnen hier nur folgende:

Myronsäure, $\text{H} \cdot \text{C}_{10} \text{H}_{18} \text{NS}_4 \text{O}_{10}$, findet sich als Kaliumsalz im Samen des schwarzen Senfes neben einer Myrosin genannten Substanz, die auch im weißen Senf angetroffen wird und gegenüber dem myronsauren Kalium die Rolle eines Ferments spielt.

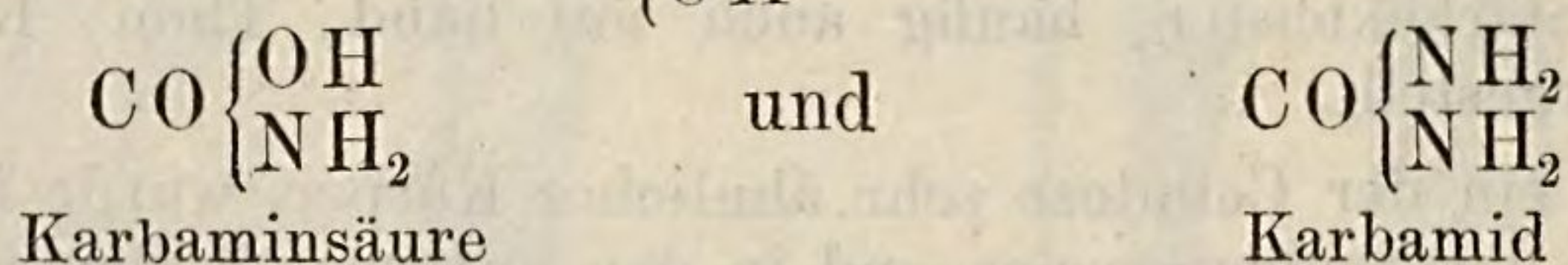
Durch diese Wechselwirkung entstehen aus dem Kaliumsalz Senföl, Traubenzucker und saures Kaliumsulfat:



Weitere Glycoside sind: Phloridzin, in der Wurzelrinde der Obstbäume; Äsculin, in der Rinde der Rostkastanie; Quercitrin, in der Rinde von *Quercus tinctoria* (Quercitron); Frangulin, in der Rinde des Faulbeerbaums; Convolvulin und Jalappin, in der Jalappenwurzel; Daphnin, in der Seidelbastrinde; Glycyrrhizin, in der Süßholzwurzel; Saponin, in der Seifenwurzel; Helleborin, in der grünen und schwarzen Nieswurzel und andere.

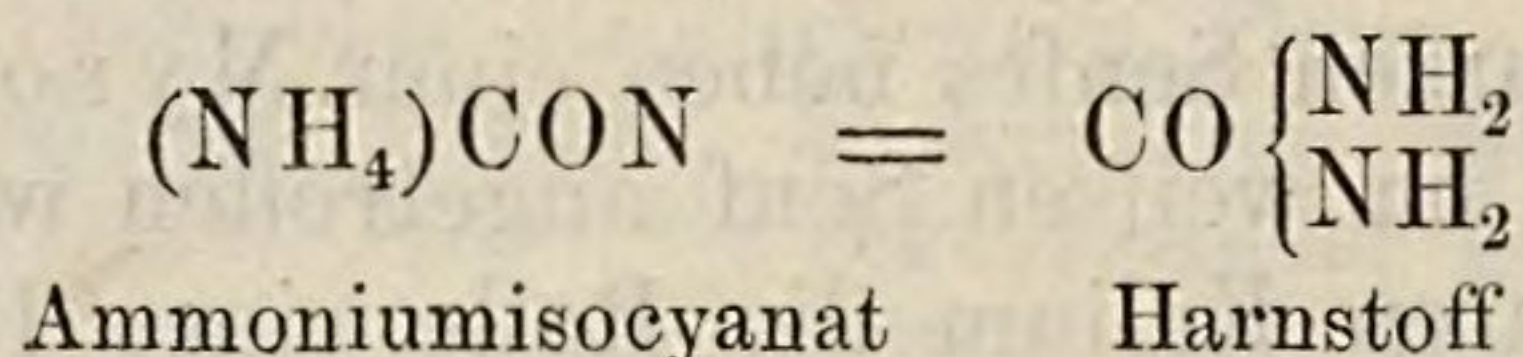
5. Gruppe des Harnstoffs und der Harnsäure.

Die hierher gehörigen Verbindungen enthalten sämtlich das zweiwertige Radikal Karbonyl, CO, resp. Sulfokarbonyl, CS, und sind als Abkömmlinge der Kohlensäure zu betrachten. Der zweibasischen Kohlensäure, $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$, entsprechen zwei Amide:

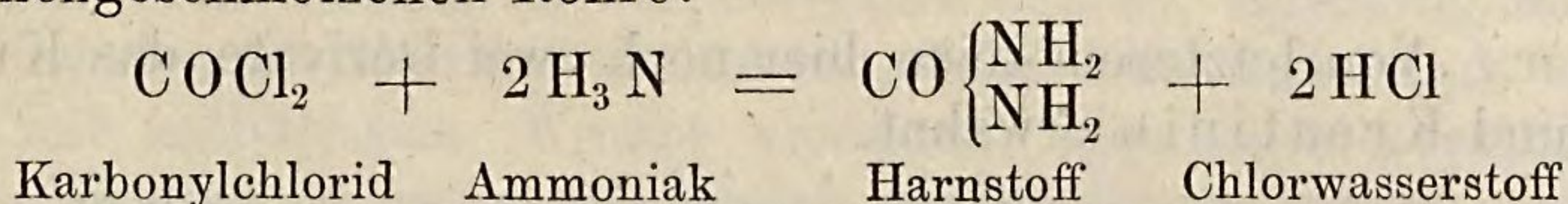


Das Ammoniumsalz der Karbaminsäure erhält man als einen weissen Körper, wenn man Ammoniak und Kohlensäureanhydrid völlig getrocknet zusammentreten läßt (dessen Bildung bei der trocknen Destillation von Knochen s. u. Ch. S. 319). Die Karbaminsäure selbst ist nicht bekannt, da sie, aus ihrem Ammoniumsalz durch stärkere Säuren abgeschieden, sofort in Kohlensäureanhydrid und Ammoniak zerfällt.

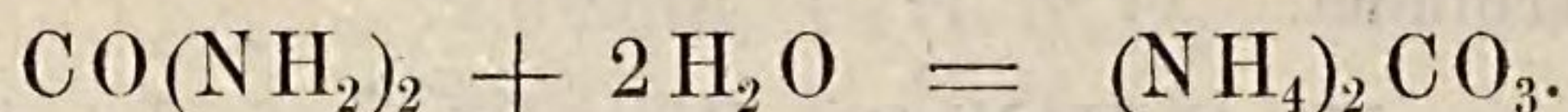
§. 59. **Harnstoff** oder **Karbamid**, $\text{CH}_4 \text{N}_2 \text{O} = \text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$ findet sich ausser im Harne, als dessen Hauptbestandteil, auch noch in geringer Menge im Blute und einigen tierischen Säften. Man erhält denselben, wenn man Menschenharn im Wasserbade zur Trockne verdampft und den Rückstand mit starkem Alkohol behandelt, welcher den Harnstoff auflöst. Durch Verdunstung des Alkohols erhält man Harnstoffkrystalle, welche durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt werden. Künstlich kann man den Harnstoff auf verschiedene Weise darstellen, so bildet er sich beim Erhitzen des isomeren Ammoniumisocyanats:



sowie beim Erhitzen von Karbonylchlorid und Ammoniak im zusammengeschmolzenen Rohre:



Der Harnstoff krystallisiert in langen gestreiften nadelförmigen Prismen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und bitterlich kühlend, ähnlich wie Salpeter, schmecken. Er verbindet sich als zusammengesetztes Ammoniak mit Säuren zu Salzen, von denen die mit Salpetersäure und Oxalsäure in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind. Auch mit Oxyden geht der Harnstoff Verbindungen ein; unter diesen ist die Verbindung mit Quecksilberoxyd unlöslich in Wasser und dient, um die Menge Harnstoff im Harn zu bestimmen. Erhitzt schmilzt der Harnstoff bei 120°, stärker erhitzt zersetzt er sich in Ammoniak, Cyanursäure und andere Produkte. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Wasseraufnahme in Ammoniumkarbonat:



Dieselbe Zersetzung des Harnstoffs erfolgt, wenn man ihn mit Schwefelsäure oder Kaliumhydroxyd erhitzt oder wenn er mit faulenden Substanzen zusammenkommt.

Der Harnstoff entsteht im Organismus durch Oxydation der stickstoffhaltigen Gewebe des Körpers, und ist deshalb die quantitative Bestimmung des im Harn enthaltenen Harnstoffs als Maß für den in den stickstoffhaltigen Geweben vor sich gehenden Stoffwechsel für ärztliche Zwecke sehr wichtig. Man versetzt zu diesem Zwecke zwei Volumina des Harns mit einem Volumen eines Gemisches von gleichen Teilen kalt gesättigter Lösungen von Bariumhydroxyd und Bariumnitrat, um die darin enthaltene Phosphorsäure und Schwefelsäure auszufällen, filtriert, mißt von dem Filtrat 15 ccm ab und tropft zu dem Filtrat aus einer Bürette solange eine titrirte Lösung von Mercurinitrat, bis eine herausgenommene Probe durch Natriumkarbonat gelb gefärbt wird. Der entstandene Niederschlag enthält auf 1 Mol. Harnstoff 2 Mol. Quecksilberoxyd. Die Quecksilberlösung wird am zweckmäßigsten so titriert, daß 1 ccm 0,01 g Harnstoff entspricht; die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter gibt dann an, wie viel Centigramme Harnstoff in 1 ccm des Harns enthalten sind.

Ersetzt man in dem Harnstoff die Wasserstoffatome durch Alkohol- oder Säureradikale, so erhält man substituierte Harnstoffe, wie z. B. Diäthylharnstoff, $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{Bmatrix}$, Acetylharnstoff, $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$, Diacetylharnstoff, $\text{CO} \begin{Bmatrix} \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \\ \text{NH}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}) \end{Bmatrix}$.

Es kann in dem Harnstoff aber auch der Sauerstoff durch andere zweiwertige Radikale ersetzt werden. Geschieht das durch Schwefel, so resultiert der Sulfoharnstoff, $\text{CS} \begin{Bmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{Bmatrix}$, geschieht

es durch Imid, so geht daraus das Guanidin, $C(HN) \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH_2 \end{Bmatrix}$ hervor. Von letzterem seien hier noch zwei Derivate, das Kreatin und Kreatinin erwähnt.

Kreatin oder Methylguanidinessigsäure, $C_4H_9N_3O_2 = C(HN) \begin{Bmatrix} NH_2 \\ NH(CH_3)CH_2.CO_2H \end{Bmatrix}$, findet sich im Fleisch sowie in geringer Menge auch im Harn, Blut und Gehirn der Wirbeltiere. Man erhält es, indem man den wässerigen Auszug des Fleisches durch Aufkochen vom Eiweiß befreit, das Filtrat mit Barytwasser versetzt, um die Phosphorsäure abzuscheiden und die vom Barytniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft. Das Kreatin krystallisiert mit 1 Mol. Wasser in großen glänzenden Prismen, die in Wasser ziemlich löslich, in Alkohol und Äther unlöslich sind. Mit Säuren geht es Verbindungen ein. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gibt es 1 Mol. Wasser ab und verwandelt sich in

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$. Dieses krystallisiert in farblosen Säulen, ist ziemlich leicht in Wasser löslich, reagiert stark alkalisch und ist überhaupt eine kräftige Salzbasis, die sich mit Säuren zu krystallisierbaren, meist löslichen Salzen verbindet.

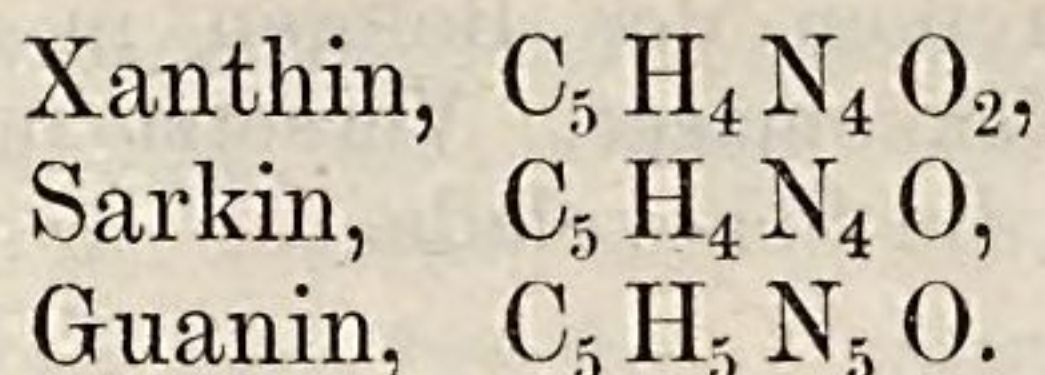
Harnsäure, $H_2.C_5H_2N_4O_3$. Diese Säure findet sich in kleiner Menge im Harn des Menschen und der fleischfressenden Säugetiere, ferner in manchen Harnsteinen und in reichlichster Menge in den Exkrementen der Vögel und Schlangen. Man stellt sie aus dem Guano dar, indem man denselben mit verdünnter Natriumlauge kocht, die so gewonnene Lösung des Natriumurats filtriert und siedend heiß in verdünnte heiße Schwefelsäure gießt. Die gefällte Harnsäure wird ausgewaschen und getrocknet.

Die Harnsäure stellt ein weißes, aus kleinen Krystallen bestehendes Pulver dar, das nur wenig in Wasser löslich ist; wegen dieser Schwerlöslichkeit sondert sich die Harnsäure zuweilen von selbst aus dem Harn aus. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie ohne Zersetzung aufgelöst, aus dieser Lösung durch Wasser wieder niedergeschlagen. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Harnstoff, Cyanursäure, Cyanwasserstoffsäure, Ammoniumkarbonat und andere Körper. Bei der Fäulnis des Harns geht sie schließlich in Ammoniumkarbonat über. Läßt man Exkremente, welche reich an Harnsäure sind, längere Zeit an der Luft liegen, so verwandelt sich letztere allmählich in Ammoniumoxalat; daher der in manchen Guaniosorten bedeutende Gehalt an letzterer Verbindung. Mit oxydierenden Substanzen behandelt, gibt die Harnsäure eine große Anzahl von Zersetzungsprodukten, welche zum größten Teile aus zusammengesetzten Harnstoffen bestehen. Die wichtigeren derselben sind: Alloxan, Alloxansäure, Dialursäure, Alloxanthin, Barbitursäure, Parabansäure, Oxalursäure und Purpursäure. Das Ammoniumsalz der letzteren Säure findet in der Färberei unter dem Namen Murexid Anwendung,

gibt aber keine sehr dauerhafte Farbe. Es entsteht, wenn man Harnsäure in verdünnter Salpetersäure auflöst, vorsichtig bis zum beginnenden Rotwerden verdunstet, dann mit Ammoniak sättigt und mit halbheißem Wasser verdünnt. Das Salz krystallisiert beim Erkalten in metallglänzenden grünen Krystallen aus, welche die Zusammensetzung: $(\text{NH}_4)\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6$ haben und mit Wasser eine prachtvoll purpurfarbene Lösung geben, welche auf Zusatz von Kaliumlauge schön blau wird. Mit Hilfe dieser Reaktion ist man im stande, die kleinsten Mengen von Harnsäure zu erkennen.

Urate oder harnsaure Salze. Die Harnsäure ist dihydrisch und gibt daher zwei Reihen von Salzen. Sie sind alle schwer oder unlöslich in Wasser; die normalen sind im allgemeinen leichter löslich als die sauren, werden aber schon durch Kohlensäureanhydrid in saure Salze verwandelt.

§. 60. In nächster Beziehung zur Harnsäure stehen die ebenfalls im tierischen Organismus aufgefundenen Verbindungen:



Die beiden ersteren sind nur durch den Mindergehalt an Sauerstoff von der Harnsäure verschieden und entstehen daraus durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser. Guanin ist Xanthin, in welchem ein Atom Sauerstoff durch die Imidogruppe NH ersetzt ist und das daher durch salpetrige Säure in letzteres verwandelt wird. Sie gehören wie die Harnsäure zu den amidartigen organischen Verbindungen und sind wie diese als Rückbildungsprodukte des Muskelgewebes anzusehen.

Xanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$, ist ein weißes oder schwach gelbliches Pulver, das sich in heißem Wasser etwas löst und sowohl mit Säuren wie mit Basen Verbindungen eingeht.

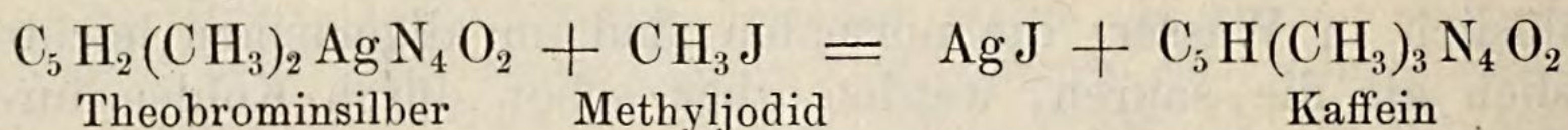
Sarkin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}$, kommt fast stets mit Xanthin vor und bildet farblose, mikroskopische, in Wasser etwas lösliche Nadeln.

Guanin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$, findet sich besonders im Guano und wird auch aus diesem gewonnen. Es ist ein weißes, durch Reiben Wachsglanz annehmendes Pulver, das in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist.

In naher Beziehung zu Xanthin stehen die nur im Pflanzenreiche vorkommenden und früher zu den Alkaloiden gezählten Verbindungen Theobromin und Kaffein.

Theobromin (Dimethylxanthin), $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_2 = \text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{O}_2$, ist in den Kakaobohnen, den Samen von *Theobroma Cacao*, enthalten und wird daraus gewonnen durch Ausziehen mit Wasser, Versetzen mit Bleiessig, wodurch Gerbstoff und andere fremde Substanzen gefällt werden, Filtrieren, Ausfällen des Bleies mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen. Durch Lösen in starker

Salzsäure und Ausfällen mit Wasser wird es gereinigt. Aus Xanthin gewinnt man Theobromin mit ganz denselben Eigenschaften durch längeres Erhitzen von Xanthinblei, $C_5H_2PbN_4O_2$, mit Methyljodid auf 100° . Es ist ein weißes krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, kaum in Alkohol und Äther. Es ist eine schwache Basis, seine Salze werden schon durch Wasser zersetzt. In wässerigem Ammoniak ist es löslich; setzt man zu dieser Lösung Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag von Theobrominsilber, $C_7H_7AgN_4O_2$, welcher mit Methyljodid erhitzt Silberjodid und Trimethylxanthin oder Kaffein gibt:



Kakaomasse und Schokolade. Die Kakaobohnen enthalten außer Theobromin an 40 bis 50 Proz. eines milde schmeckenden Fettes: Kakao-butter, außerdem Gerbsäure, Legumin und etwas Stärkemehl. Durch Rösten, Entschälen, Zerreiben der Bohnen in einem erwärmten Reibeapparat erhält man die Kakaomasse. Versetzt man diese mit Zucker und Gewürzen, so erhält man die Schokolade.

Kaffein (Trimethylxanthin), $C_8H_{10}N_4O_2 = C_5H(CH_3)_3N_4O_2$, findet sich in den Blättern und Samen des Kaffeestrauches ($\frac{1}{4}$ bis 1 Proz.), im Thee (2 bis 4 Proz.), im Paraguaythee (1 bis 2 Proz.) und einigen anderen Pflanzen, aus denen es in ähnlicher Weise dargestellt wird wie Theobromin aus Kakaobohnen. Das Kaffein krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser in feinen seidenglänzenden Nadeln, die bei 225° schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimieren. Es schmeckt schwach bitter und ist in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Es bildet mit Säuren krystallisierbare Salze, die aber schon durch Wasser zersetzt werden. Das Kaffein wirkt in kleiner Menge genommen aufregend, in größerer Menge bewirkt es Schlaflosigkeit, Zittern und andere nervöse Erscheinungen, daher die bekannten Wirkungen nach dem Trinken von Kaffee und Thee.

Kaffee. Die Kaffeebohnen enthalten außer Kaffein, Fett, Kaffeegerbsäure, Legumin und Zucker. Behufs der Zubereitung von Kaffee werden die Bohnen geröstet, wodurch aromatische brenzliche Stoffe erzeugt werden die mit dem Kaffein zu den Eigenschaften eines guten Kaffees wesentlich beitragen. Die Röstung darf aber nur bis zur hellbraunen Farbe der Bohnen ausgedehnt werden, weil sich sonst das Kaffein verflüchtigen und die übrigen Hauptbestandteile der Bohnen zersetzen, d. h. verkohlen würden. Die gerösteten Kaffeebohnen verlieren beim Aufbewahren unter dem Einflusse der Luft ihren aromatischen Geruch. Um diese schädliche Einwirkung der Luft zu verhüten, bestreut man die Bohnen, ehe sie aus dem Röstgefäße kommen, mit Zuckerpulver (circa $\frac{1}{30}$ des Gewichtes der Bohnen), wobei der Zucker schmilzt (Karamel) und die Bohnen beim Umschütteln mit einer dünnen firnisartigen Schicht überzieht. Hierauf läßt man die

Bohnen auf einem Eisenblech ausgebreitet rasch erkalten und bewahrt sie an einem trockenen Orte auf.

Die Bereitung des Kaffees geschieht durch Filtration, durch Aufguß und durch Kochen.

Die Filtration in Kaffeemaschinen gibt oft, aber nicht immer, einen guten Kaffee. Wenn nämlich das Aufgießen des siedenden Wassers auf das Kaffeepulver langsam geschieht oder das Wasser nicht rasch durchläuft, so kommen die Tropfen mit zu viel Luft in Berührung, deren Sauerstoff die aromatischen Bestandteile verändert, oft ganz zerstört. Die Filtration muss deshalb so geleitet werden, dass sie in etwa 10 Minuten beendet ist. Die Ausziehung der Bohnen nach dieser Methode ist eine unvollkommene.

Durch Aufguß, indem man den gemahlenen Kaffee mit siedendem Wasser anbrüht und 10 Minuten lang stehen läßt, erhält man zwar einen sehr aromatischen Kaffee, aber von geringem Extraktgehalt.

Durch Kochen, indem man das Kaffeepulver mit kaltem Wasser auf das Feuer setzt und die Flüssigkeit nur kurz aufsieden läßt, erhält man einen sehr guten Kaffee. Siedet man aber längere Zeit fort, wie dies häufig geschieht, so werden die aromatischen Teile verflüchtigt; der Kaffee ist alsdann reich an Extrakt, aber arm an Aroma.

Die von v. Liebig vorgeschlagene Methode der Kaffeebereitung verbindet Aufguß und Abkochung miteinander. Man füllt ein kleines Blechgefäß (etwa 15 g roher Bohnen fassend) mit gerösteten Bohnen (hinreichend für 2 Tassen) und mahlt sie erst vor dem Gebrauch zu einem gröblichen Pulver. Hierauf bringt man $\frac{3}{4}$ des Kaffeepulvers mit zwei vollen Tassen Wasser zum Sieden und läßt diese Mischung volle 10 Minuten kochen. Nach dieser Zeit wird das zurückbehaltene Viertel Kaffeepulver eingetragen, das Kochgefäß vom Feuer entfernt und bedeckt 5 bis 6 Minuten bei Seite gestellt. Wird nun umgerührt, so setzt sich das auf der Oberfläche schwimmende Pulver leicht zu Boden und der Kaffee ist dann, vom Pulver abgegossen, zum Genusse fertig.

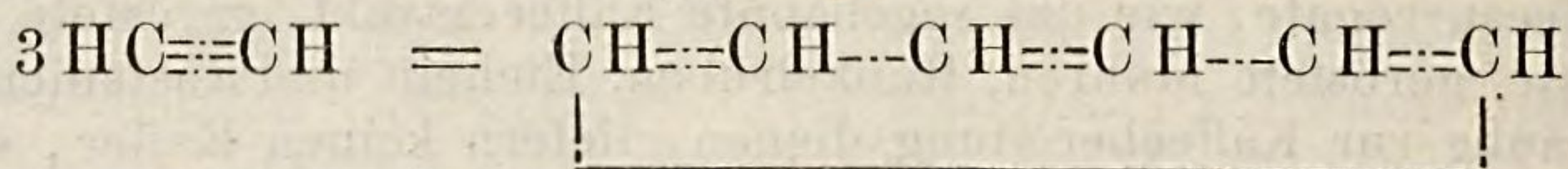
Kaffeesurrogate, wie das sogenannte Kaffeeextrakt, geröstete Zichorie oder Gerste, geröstete Möhren, Runkelrüben, Eicheln und Kastanien u. s. w., welche häufig zur Kaffeebereitung dienen, liefern keinen Kaffee, da ihnen die Hauptbestandteile der Kaffeebohnen fehlen. Werden sie aber, wie dies oft geschieht, mit Kaffeepulver gemischt verwendet, so erfüllen sie weiter nichts, als daß sie den Kaffee dunkler färben und den Kaffeekonsumenten, der die Güte des Kaffees nach seiner Farbe beurteilt, täuschen.

Thee. Mit dem Namen Thee bezeichnet man im allgemeinen einen heißen Aufguß verschiedener, zum Teil heilkräftiger Pflanzenteile (Kamillen, Wollblumen u. s. w.), im engeren Sinne aber versteht man unter Thee einen heißen Aufguß der Blätter zweier Arten des Theestrauches (*Thea viridis* und *Thea chinensis*), die namentlich von China aus als grüner und schwarzer Thee in den Handel kommen. Die Theeblätter enthalten außer Kaffein ein ätherisches Öl, das dem Thee sein Aroma verleiht, einen eiweißartigen Körper, Gerbsäure u. s. w. Behufs der Bereitung des Thees übergießt man die Theeblätter mit oder ohne einen geringen Beisatz von Zimt oder Vanille mit siedendem Wasser, läßt sie bedeckt 10 Minuten stehen und gießt die Flüssigkeit dann ab.

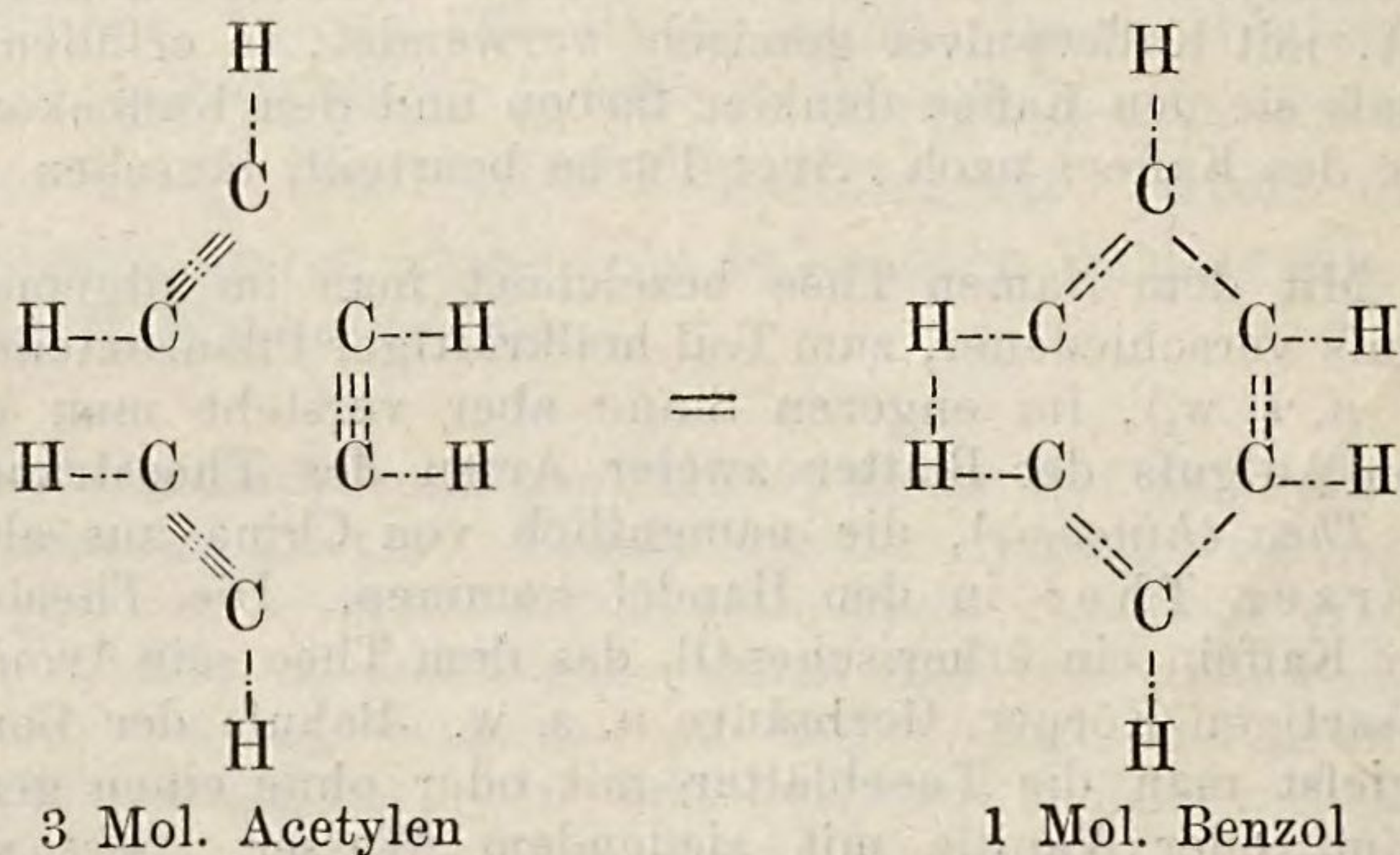
6. Aromatische Verbindungen.

§. 61. Unter dem Namen „aromatische Verbindungen“ faßt man eine große Anzahl von Körpern zusammen, welche untereinander ähnliche, zahlreiche Beziehungen aufweisen, wie die früher beschriebenen Fettkörper. Ihre Bezeichnung als aromatische Verbindungen rührt davon her, daß viele derselben, namentlich auch diejenigen, welche man zuerst kennen lernte, einen starken, meist nicht unangenehmen Geruch besitzen. Alle zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen zeichnen sich durch einen verhältnismäßig reichen Gehalt an Kohlenstoff aus, von welchem Elemente sie mindestens 6 Atome, teils in einfacher, teils in doppelter Bindung enthalten.

Die einfachste Verbindung dieser Gruppe ist das Benzol, C_6H_6 , ein Kohlenwasserstoff, von dem sich alle aromatischen Verbindungen ableiten lassen, wie die Fettkörper vom Methan. Zugleich vermittelt das Benzol die Verbindung der Gruppe mit der Gruppe der Fettkörper indem es auf sehr einfache Weise aus dem Acetylen (S. 95) dargestellt werden kann. Erhitzt man nämlich Acetylen auf eine etwas unter der Rotglühhitze liegende Temperatur, so verwandelt es sich in polymere Modifikationen und zwar bildet sich als Hauptprodukt Triacetylen oder Benzol:



oder:



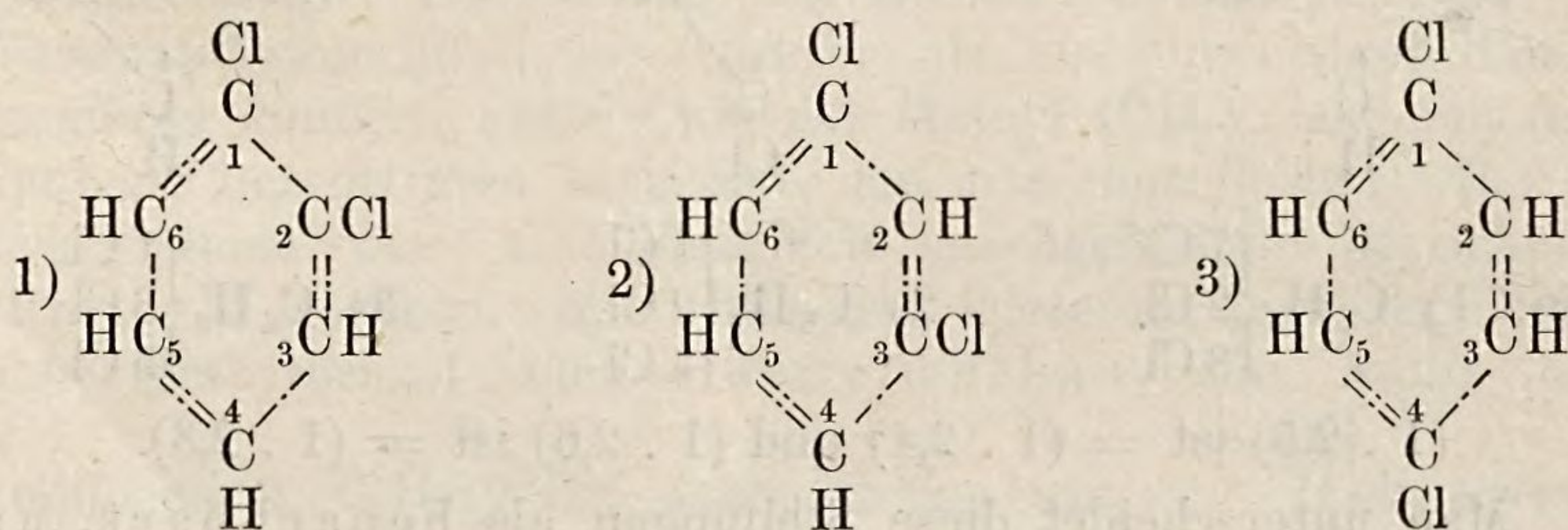
Im Benzol sind also von den Verwandtschaftseinheiten der 6 At. Kohlenstoff 18 zur gegenseitigen Bindung verbraucht und die übrigen 6 durch Wasserstoff gesättigt. Die Kohlenstoffatome unter sich sind abwechselnd durch je eine und je zwei Verbindungseinheiten vereinigt, in der Weise, daß sie eine geschlossene ring-

förmige Kette bilden. Die sechs Verwandtschaftseinheiten dieses dem Benzol zu Grunde liegenden Kohlenstoffradikals können nicht nur durch sechs Atome Wasserstoff oder eines anderen einwertigen Elementes gesättigt werden, sondern auch eine jede kann durch je eine Verbindungseinheit eines mehrwertigen Elementes gesättigt werden, in diesem Falle aber muß dieses Element natürlich andere Atome in die Verbindung einführen; d. h. ein zusammengesetztes Radikal tritt in die Verbindung ein. Es lassen sich demnach alle aromatischen Verbindungen vom Benzol auf einfache Weise dadurch ableiten, daß man annimmt, es seien in demselben andere Elemente oder zusammengesetzte Radikale an die Stelle von Wasserstoff getreten.

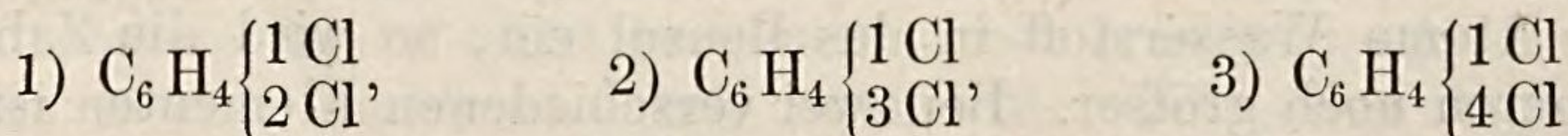
Isomerieen. Wird in dem Benzol nur 1 At. Wasserstoff ersetzt, so ist es gleichgiltig, welches getroffen wird, da alle sechs Wasserstoffatome auf vollständig gleiche Weise gebunden sind.

Es gibt also nur ein Chlorbenzol, nur ein Oxybenzol, nur ein Amidobenzol u. s. w.

Anders ist schon das Verhältnis, wenn zwei Atome Wasserstoff des Benzols durch zwei gleiche einwertige Elemente oder Atomgruppen ersetzt sind, da in Beziehung auf eines dieser Wasserstoffatome die fünf übrigen in drei verschiedenen Stellungen sich befinden, also einige unter diesen zu jenem ersten relativ gestellt sind. Treten z. B. 2 At. Chlor in das Benzol für 2 At. Wasserstoff ein, so sind drei Fälle zu unterscheiden:



also wenn wir das oberste Kohlenstoffatom mit 1 bezeichnen und nach rechts zählen:



ein vierter Körper ist nicht möglich, denn 1,5 ist gleich 1,3, weil die beiden Atome Chlor durch ein Atom Wasserstoff geschieden sind, und 1,6 ist gleich 1,2. Es sind folglich die beiden eingetretenen Elemente oder Atomgruppen entweder:

1) nebeneinander gelagert (1,2, 1,6) in den sogenannten Orthoverbindungen (1,2), oder

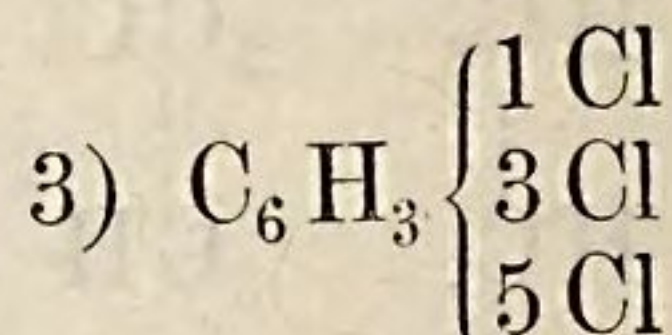
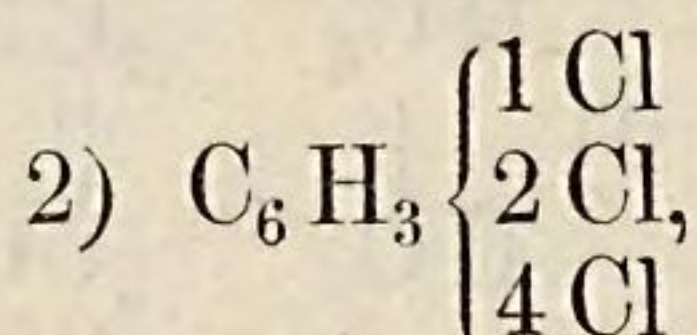
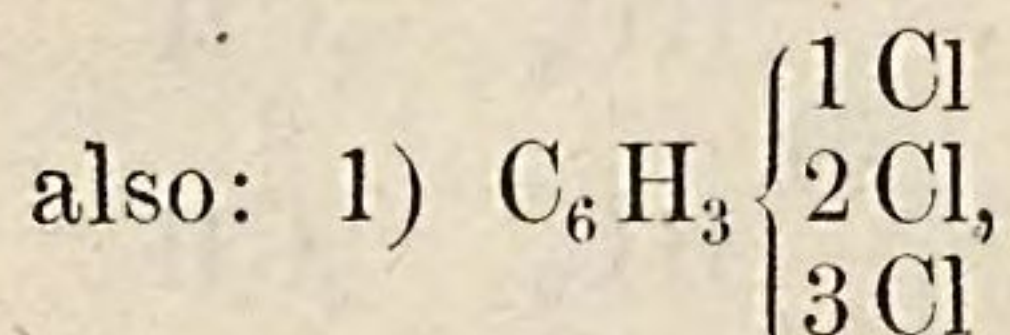
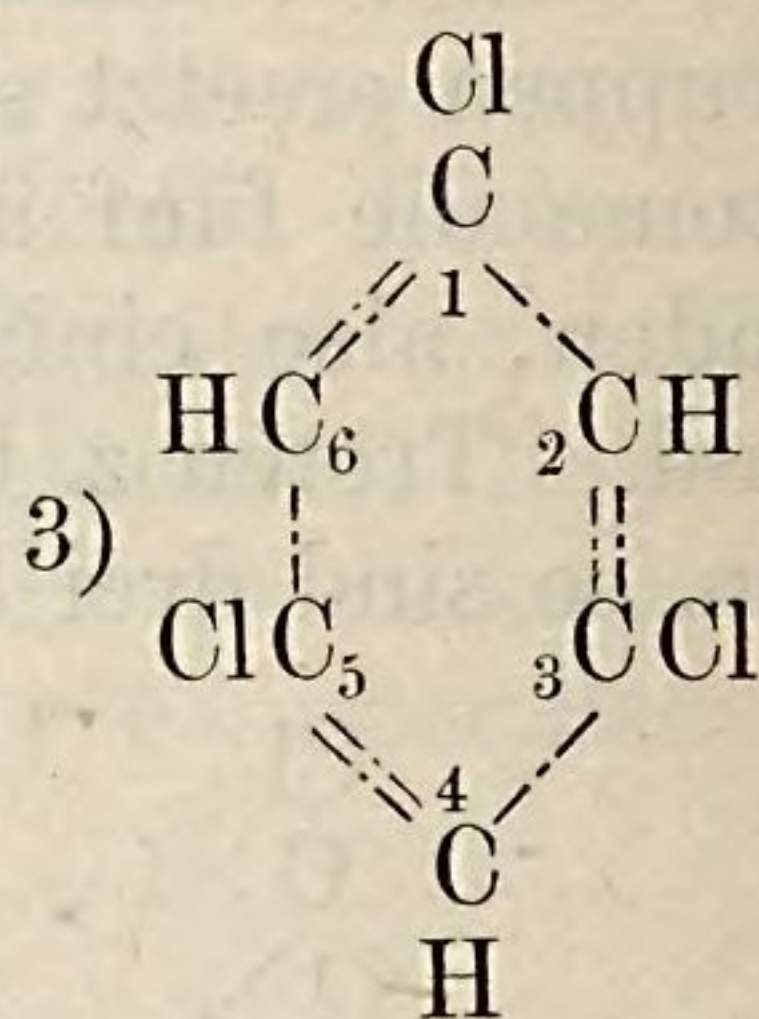
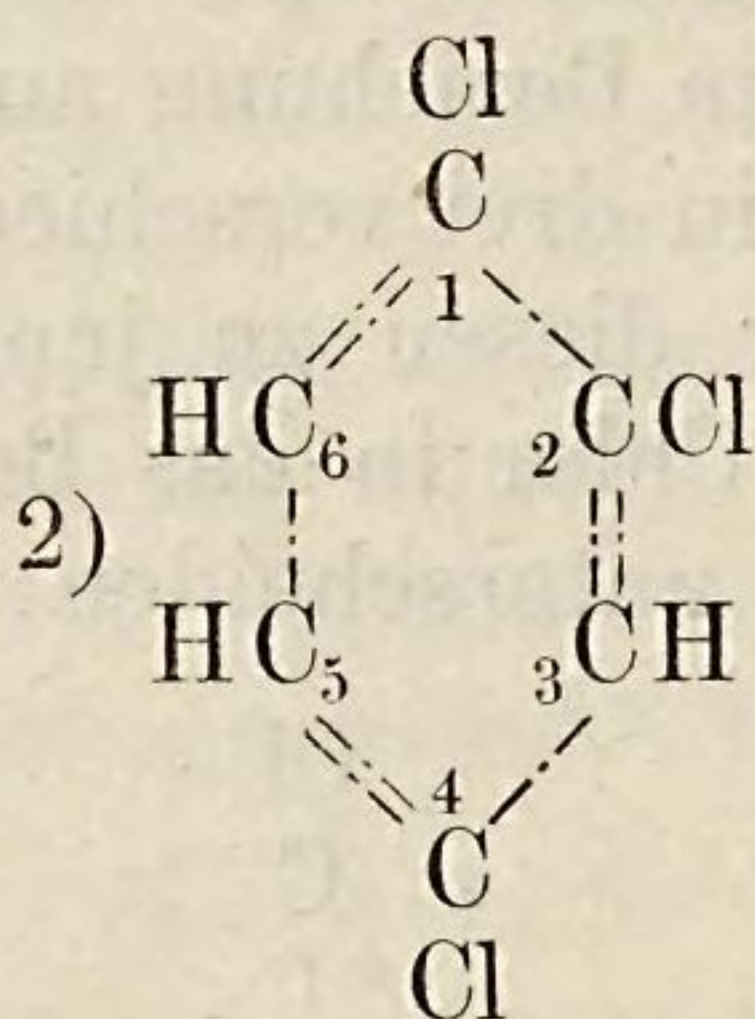
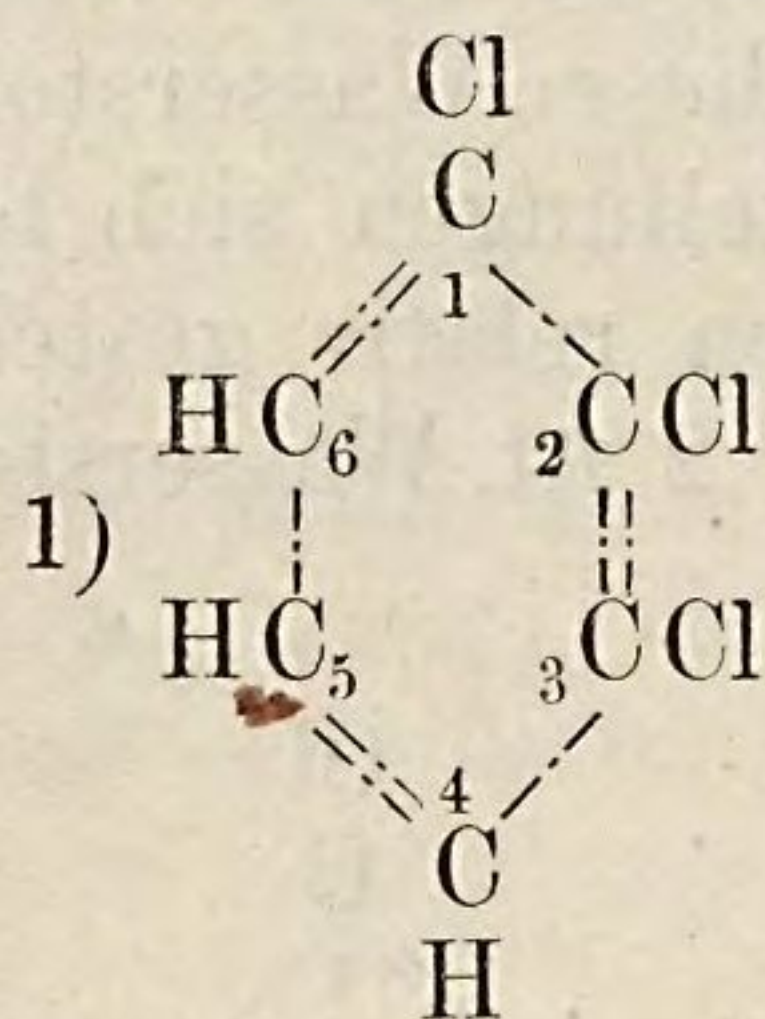
2) durch ein Atom Wasserstoff getrennt (1,3, 1,5) in den Metaverbindungen (1,3), oder

3) durch zwei Atome Wasserstoff getrennt, einander gegenübergestellt (1,4) in den Paraverbindungen (1,4).

Folglich sind theoretisch drei Dichlorbenzole, drei Dioxybenzole, drei Diamidobenzole u. s. w. möglich. Thatsächlich hat man in vielen Fällen drei auf die angegebene Weise isomere Verbindungen, nie aber mehr als drei wahrgenommen.

Es sei hier jedoch ausdrücklich hervorgehoben, daß die hier gebrauchte Bezeichnungsweise keine räumliche Vorstellungen über die Stellung der Kohlenstoffatome im Benzolkerne in sich schließt. Der Ausdruck (1,2) = (1,6) bedeutet nur, daß die beiden mit den Wasserstoffatomen 1 und 2 verbundenen Kohlenstoffatome in derselben Beziehung zu einander stehen, wie die beiden Kohlenstoffatome 1 und 6; während (1,3) eine von (1,2) und (1,6) abweichende Beziehung der Kohlenstoffatome ausdrückt.

Werden drei Atome Wasserstoff des Benzols durch drei gleiche einwertige Elemente oder Atomgruppen ersetzt, so können auch wieder drei Isomeren existieren:



(1 . 2,5) ist = (1 . 2,4) und (1 . 2,6) ist = (1 . 2,3).

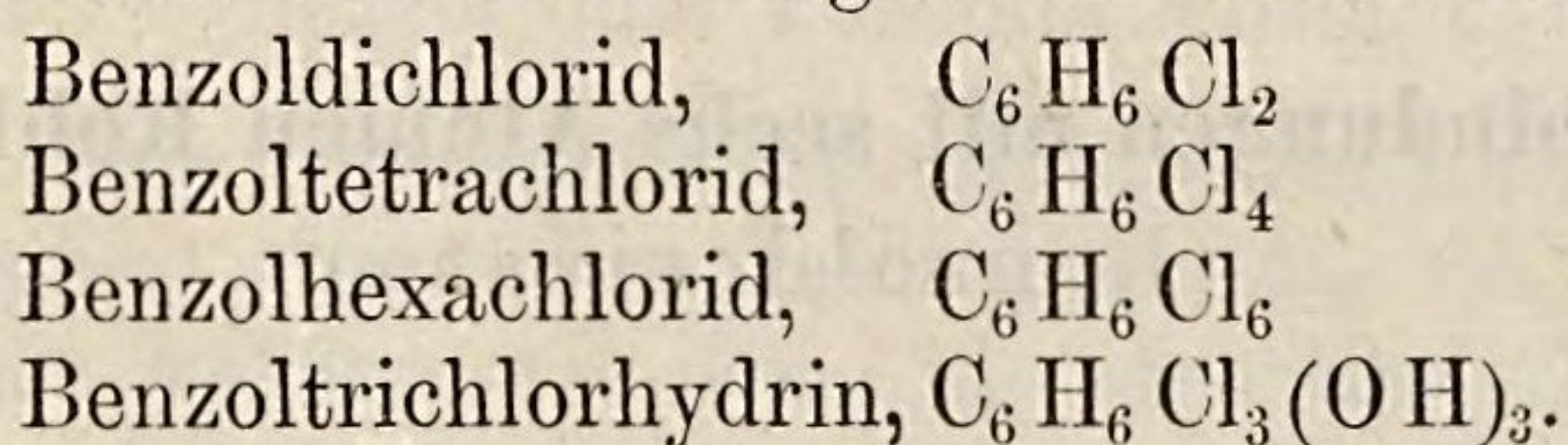
Man unterscheidet diese Stellungen als benachbart, unsymmetrisch und symmetrisch.

Treten aber verschiedene Elemente oder Atomgruppen für drei Atome Wasserstoff in das Benzol ein, so wird die Zahl der Isomeren noch größer. Bei zwei verschiedenen Elementen ist z. B. die Zahl der Isomeren gleich 6 und sind alle drei ungleich, so erhält man 10 Isomeren.

Bei vierfacher Substitution findet, sobald alle vier Atome Wasserstoff durch dasselbe Element etc. vertreten sind, dieselbe Relation statt, wie bei zweifacher Substitution, bei Eintritt verschiedener Elemente etc. wird die Zahl der Isomeriefälle noch größer als im vorigen Falle. Endlich ist, wenn nur ein Atom

Wasserstoff im Benzol unersetzt bleibt, also z. B. C_6HCl_5 , wieder nur ein Körper möglich.

Additionsprodukte. Unter gewissen Bedingungen kann die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome des Kohlenstoffkernes der aromatischen Körper in die einfache übergehen, wodurch sich, ähnlich wie bei den wasserstoffärmeren Verbindungen der Fettkörper (s. S. 94), Additionsprodukte bilden. Bei der Bildung dieser Additionsprodukte bleibt die geschlossene ringförmige Kette der Kohlenstoffatome erhalten; dieselbe wird nur gelockert und die so entstehenden Verbindungen gehen leicht wieder in die ursprüngliche Wasserstoffverbindung über. Es ergibt sich daraus, daß nicht mehr als sechs einwertige Radikale sich dem Benzol zuaddieren können und dies hat auch die Erfahrung bestätigt. So kann sich Benzol mit Chlor zu folgenden Verbindungen vereinigen:

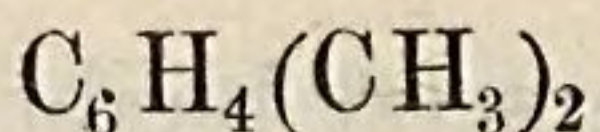


Nomenklatur. Nach obiger Ausführung müssen alle aromatischen Verbindungen als Derivate des Benzols betrachtet werden. Dieselben lassen sich aber auch in anderer Weise auffassen. Das Methylbenzol z. B., $C_6H_5 \cdot CH_3$, kann offenbar auch als ein Substitutionsprodukt des Methans betrachtet werden, nämlich als CH_4 , in welchem ein Wasserstoffatom durch den Benzolrest C_6H_5 ersetzt ist. Da derselbe Benzol ist, dem ein Wasserstoffatom fehlt, so wird er als ein einwertiges Radikal fungieren können, gerade wie das Methyl $(CH_3)'$, und um diese Analogie hervortreten zu lassen, hat man dem Reste $(C_6H_5)'$ die dem Namen der Alkoholradikale nachgebildete Bezeichnung „Phenyl“ gegeben. Mit Hilfe der letzteren kann das Toluol oder Methylbenzol auch Phenylmethan, das Anilin oder

Amidobenzol, $C_6H_5 \cdot NH_2$, auch Phenylamin, $\left. \begin{array}{c} C_6H_5 \\ H \\ H \end{array} \right\} N$, genannt werden.

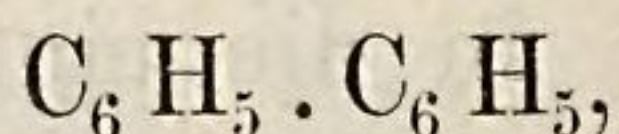
Ein prinzipieller Unterschied zwischen diesen beiden Bezeichnungsweisen ist nicht vorhanden. Sie bringen beide die Anschauung zum Ausdruck, daß in den Molekülen der fraglichen Verbindungen der ungesättigte Atomkomplex C_6H_5 enthalten ist.

Auch die Benzolderivate mit mehreren Seitenketten lassen sich in entsprechender Weise auffassen. Die Benzolreste, welche sie enthalten, erscheinen dann als mehrwertige Radikale und können dementsprechende Bezeichnungen erhalten. So kann der zweiwertige Rest $(C_6H_4)''$, Phenylen, zwei einwertige Radikale binden, und man erhält z. B.:

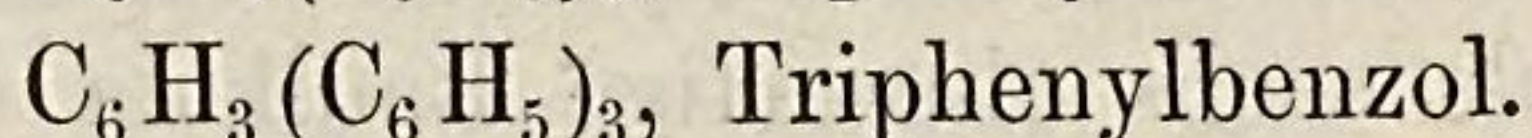


Dimethyl - Phenylen = Dimethylbenzol.

Auch das Phenyl selbst kann den Wasserstoff des Benzols ersetzen. Geschieht dies einmal, so entsteht ein Körper



den man Phenylbenzol nennen kann, der sich aber auch als eine Verbindung zweier Phenylgruppen betrachten läßt, und demnach gewöhnlich als Diphenyl bezeichnet wird. Werden mehrere Wasserstoffatome des Benzols durch Phenyl ersetzt, so entstehen:



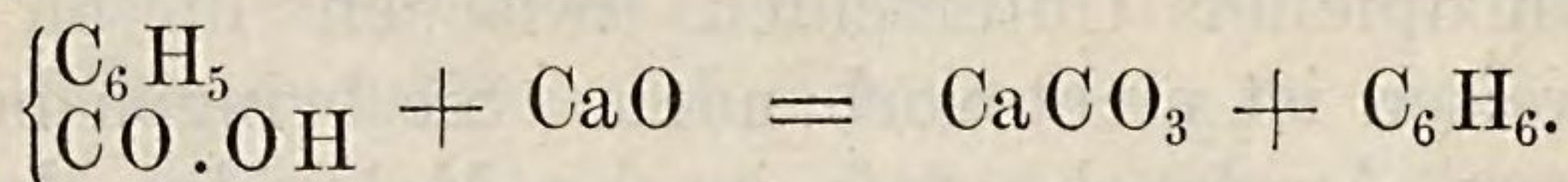
I. Verbindungen mit sechs Atomen Kohlenstoff.

(Benzolderivate.)

1. Benzol und seine Substitutionsderivate mit kohlenstofffreien Radikalen.

§. 62. **Benzol** (Benzin, Phenylwasserstoff), C_6H_6 . Das Benzol entsteht außer auf dem oben angegebenen synthetischen Wege auch bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und der Steinkohlen; es findet sich deshalb im Steinkohlenteeröl und in geringer Menge dampfförmig im Leuchtgase; auch in einigen Sorten von Steinöl ist etwas Benzol enthalten.

Man erhält das Benzol, indem man rohes Benzol (s. S. 22), welches außer Benzol gewöhnlich Toluol und kleine Mengen anderer Kohlenwasserstoffe enthält, destilliert, den bei 80 bis 90° übergehenden Anteil auffängt und ihn bis auf — 12° abkühlt; das Benzol scheidet sich aus demselben in Krystallen ab. Am reinsten erhält man das Benzol durch Destillation von Benzoesäure mit gebranntem Kalk, entsprechend der Darstellung des Methans aus Essigsäure (u. Ch. S. 215).



Das Benzol ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom V.-G. 0,88, welche eigentümlich ätherisch riecht, bei 80° siedet und bei 0° zu einer weißen krystallinischen Masse erstarrt. Es mischt sich nicht mit Wasser, aber mit Alkohol und Äther und ist ein gutes Lösungsmittel für Jod, Schwefel, Phosphor, ätherische Öle, Fette, Harze, Kautschuk, Guttapercha und verschiedene andere Substanzen.

§. 63. Halogenderivate des Benzols.

Monochlorbenzol, C_6H_5Cl , erhält man, wenn man in mit etwas Jod vermisches Benzol nicht zu lange Chlorgas einleitet. Es bildet eine stark lichtbrechende bei 132° siedende Flüssigkeit. In diesem Körper läßt sich noch weiter Wasserstoff durch Chlor atomweise vertreten und man kennt:

3 Dichlorbenzole, $C_6H_4Cl_2$
 3 Trichlorbenzole, $C_6H_3Cl_3$
 3 Tetrachlorbenzole, $C_6H_2Cl_4$
 Pentachlorbenzol, C_6HCl_5
 Hexachlorbenzol oder Perchlorbenzol, C_6Cl_6 .

Die sämtlichen Substitutionsprodukte zeichnen sich durch grofse Beständigkeit aus und es kann ihnen das Chlor lange nicht so leicht entzogen werden, wie den Chloriden der Alkoholradikale.

Die Brom- und Jodsubstitutionsprodukte des Benzols verhalten sich den Chlorderivaten durchaus ähnlich.

§. 64. Oxyderivate des Benzols oder Phenole.

Wie man aus den Kohlenwasserstoffen der Methanreihe die Alkohole derart ableiten kann, daß man sich Sauerstoff hinzugefügt oder, was daselbe besagt, H durch OH (Hydroxyl) ersetzt denkt, so existieren entsprechende Abkömmlinge auch für die Benzolkohlenwasserstoffe und werden dieselben Phenole genannt.

Genauer gekannt sind von derartigen Derivaten des Benzols folgende:

Monooxybenzol oder Phenol		$C_6H_5(OH)$
Dioxybenzole	{ Brenzkatechin	$C_6H_4 \begin{cases} 1 OH \\ 2 OH \end{cases}$
	{ Resorcin	$C_6H_4 \begin{cases} 1 OH \\ 3 OH \end{cases}$
	{ Hydrochinon	$C_6H_4 \begin{cases} 1 OH \\ 4 OH \end{cases}$
Trioxybenzole	{ Pyrogallussäure	$C_6H_3 \begin{cases} 1 OH \\ 2 OH \\ 4 OH \end{cases}$
	{ Phloroglucin	$C_6H_3(OH)_3$

Bei dem Phloroglucin ist die Stellung, in welcher sich die drei Hydroxyle befinden, noch nicht festgestellt.

Monoxybenzol oder **Phenol** (Phenylalkohol, Carbonsäure), $C_6H_5(OH)$, ist im Steinkohlenteer enthalten und wird daraus erhalten, wenn man die bei dessen Destillation zwischen 150 und 200° übergehende Flüssigkeit mit konzentrierter Natriumlauge vermischt, hierauf Wasser zufügt, bis sich alles auflöst, ein auf der Flüssigkeit schwimmendes Öl entfernt und den Rest mit Salzsäure ansäuert; das Phenol und seine Homologen scheiden sich aus demselben aus, werden gewaschen und über Calciumchlorid abdestilliert. Der zwischen 180 und 190° übergehende Teil scheidet beim Abkühlen das Phenol krystallinisch aus, während die Homologen flüssig bleiben. So dargestellt, bildet es einen weissen, in langen Nadeln krystallisierenden Körper, welcher bei 42° schmilzt und bei 183° siedet. Eine sehr geringe Menge von Wasser bewirkt, daß es nicht krystallisiert und dann als eine farblose, öartige Flüssigkeit erscheint. (Das gewöhnliche käufliche Phenol schmilzt bei 32 bis 34°, zieht an der Luft Wasser an und zerfließt zu einer rötlichen Flüssigkeit.) Es ist giftig, hat einen durchdringend unangenehm, kreosotähnlichen Geruch einen brennenden, ätzenden Geschmack und bringt auf der Haut Blasen hervor. Es löst sich nur wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Äther. Seine wässerige Lösung färbt Eisenchlorid tief violett.

Der Wasserstoff des Hydroxyls des Phenols verhält sich jenem der Alkohole der Fettkörper sehr ähnlich. Er wird schwierig durch Metalle vertreten und diese Verbindungen sind analog dem Kaliumäthylat u. s. w. sehr unbeständig. Leichter erfolgt seine Vertretung durch Säureradikale und Alkoholradikale und es entstehen so den Äthern und dem zusammengesetzten Äther der Alkohole ähnliche Substitutionsprodukte. Das Phenol und die ihm analog zusammengesetzten Verbindungen (Phenole) sind aber von den wirklichen Alkoholen wesentlich dadurch unterschieden, daß sie bei der Oxydation weder ein Aldehyd noch eine Säure bilden. Es erklärt sich dies dadurch, daß in diesen Verbindungen das Hydroxyl mit einem Kohlenstoffatom vereinigt ist, dessen sämtliche anderen Affinitäten durch Kohlenstoff gesättigt sind, weshalb eine Substitution von 2 At. H in der Nachbarschaft der Gruppe OH durch 1 At. O nicht möglich ist (vergl. S. 60). Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird es zu Benzol reduziert.

Unreines, mit Kresol (s. unten) und Kohlenwasserstoffen vermengtes Phenol wird häufig unter dem Namen Kreosot oder Steinkohlenkreosot anstatt des eigentlichen Kreosots (Buchenholzkreosot) in den Handel gebracht. Das Phenol besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, die Fäulnis organischer Stoffe zu verhindern und wird deshalb als Konservations- und Desinfektionsmittel, sowie als Antiseptikum bei chirurgischen Operationen (Listers Verband) verwendet.

Der noch im Phenol enthaltene Benzolrest hat die Fähigkeit, Substitutionsprodukte zu bilden, beibehalten und es ist eine große Anzahl solcher Substanzen bekannt. So bildet sich bei längerem Erwärmen von Phenol mit Salpetersäure das

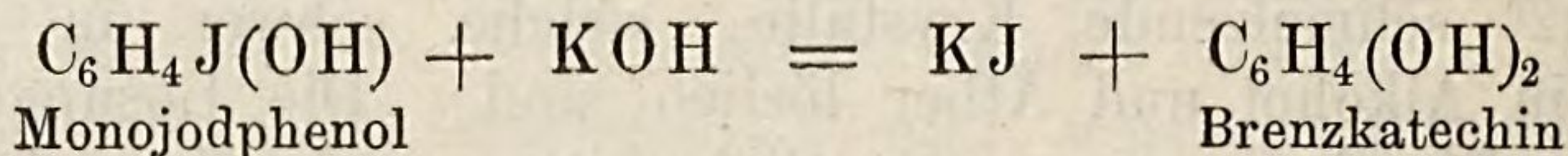
Trinitrophenol oder die **Pikrinsäure**, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$; diese Verbindung erhält man auch durch Oxydation bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, Salicin und viele andere der aromatischen Gruppe angehörige oder damit verwandte Körper. Das Trinitrophenol bildet gelbe, glänzende, bei 122° schmelzende Krystalle, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich sind. Die Lösungen sind gelb, schmecken ausserordentlich bitter und röten Lackmus. Es ist giftig. Rasch erhitzt, explodiert es heftig. Es färbt tierische Faserstoffe, wie Seide und Wolle gelb und findet ausgedehnte Anwendung in der Färberei. Mit den Basen liefert es krystallisierbare gelbe oder rotgelbe, salzähnliche Verbindungen, welche größtenteils in Wasser löslich sind. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Teil sehr heftig, einige auch schon durch Stofs oder Schlag. Die Kaliumverbindung $C_6H_2(NO_2)_3.OK$ findet daher unter dem Namen Pikratpulver als Sprengstoff Anwendung.

Durch Erhitzen eines Gemenges von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure bildet sich Korallin, ein scharlachroter Farbstoff, welcher ein Gemisch von amorphen und krystallisierbaren Substanzen ist; von letzteren sind namentlich Aurin, $C_{19}H_{14}O_3$, und die Rosolsäure (methyliertes Aurin), $C_{19}H_{13}(CH_3)O_3$, zu erwähnen. Das Gemenge beider Körper läßt sich aus dem Farbstoff durch Behandeln mit alkoholhaltigem Ammoniak abscheiden, in welchem die Beimengungen löslich sind, während Aurin und Rosolsäure mit Ammoniak in Alkohol schwer lösliche Salze geben, welche durch Essigsäure zersetzt werden. Aurin und Rosolsäure sind einander täuschend ähnlich, sie krystallisieren in haarfeinen, orangeroten Nadeln, lösen sich kaum in Wasser, aber leicht in Säuren und Alkalien, mit beiden krystallisierende Salze bildend, welche Metallglanz zeigen. Die Lösungen in Alkalien sind prachtvoll karmoisinrot gefärbt, welche Farbe durch Neutralisieren mit Säuren verschwindet. Man benutzt sie deshalb statt des Lackmus als Indikator in der Mafsanalyse.

Diese und ähnliche Farbstoffe (Eosin, Fluorescin, Körulein u. a.), welche sich aus den Produkten von Phenolen auf Phtalsäure (s. d.) ergeben, faßt man unter dem Namen Phenolfarbstoffe zusammen.

Dioxybenzole oder zweiwertige Phenole, $C_6H_4(OH)_2$.

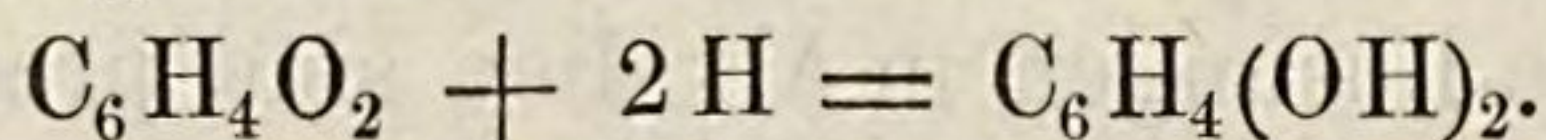
1. **Brenzkatechin**, o-Oxybenzol, findet sich in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes (Holzessig), des Gummi Catechu (der eingetrocknete Auszug von Acacia Catechu) und vieler anderer Pflanzenextrakte. Auch durch Erhitzen von Monojodphenol mit Ätzkali läßt sich die Bildung des Brenzkatechin veranlassen:



Das Brenzkatechin bildet weiße, glänzende Krystalle, welche bei 104° schmelzen und bei 245° sieden, hat einen schwachen aber angenehmen Geruch und ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich. Von den Derivaten desselben ist das Methylbrenzkatechin oder Guajakol, $C_6H_4(OH).OCH_3$, zu erwähnen. Dieser Körper ist ein Bestandteil des echten Kreosots, tritt aber auch bei der trockenen Destillation des Guajakharzes auf. Es ist eine farblose, an der Luft nachdunkelnde Flüssigkeit von mild aromatischem Geruch.

2. **Resorcin**, m-Oxybenzol, wird als Zersetzungsprodukt verschiedener Harze (Galbanum, Ammoniakgummi u. s. w.) gewonnen. Es krystallisiert in Tafeln, welche bei 118° schmelzen und bei 276° sieden, in Wasser leicht löslich sind und süßlich kratzend schmecken. An der Luft wird es rot, durch Ferrichlorid dunkelviolett.

3. **Hydrochinon**, p-Oxybenzol, entsteht bei der trockenen Destillation der Chinasäure. Es bildet sich leicht durch Addition von Wasserstoff zu Chinon: $C_6H_4O_2$, und wird durch Einleiten von Schwefligsäureanhydrid in Wasser, in dem Chinon suspendiert ist, dargestellt:

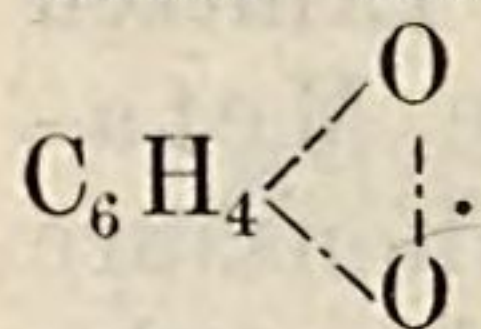


Es krystallisiert in rhombischen Säulen, welche bei 170° schmelzen und sich im Wasser leicht lösen. Durch den Sauerstoff der Luft und durch alle Oxydationsmittel geht es in Chinon über:

Chinon, $C_6H_4O_2$, wird durch Destillation von Chinasäure mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten. Es bildet goldgelbe Krystalle, die bei 116° schmelzen, in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich sind. Es ist giftig.

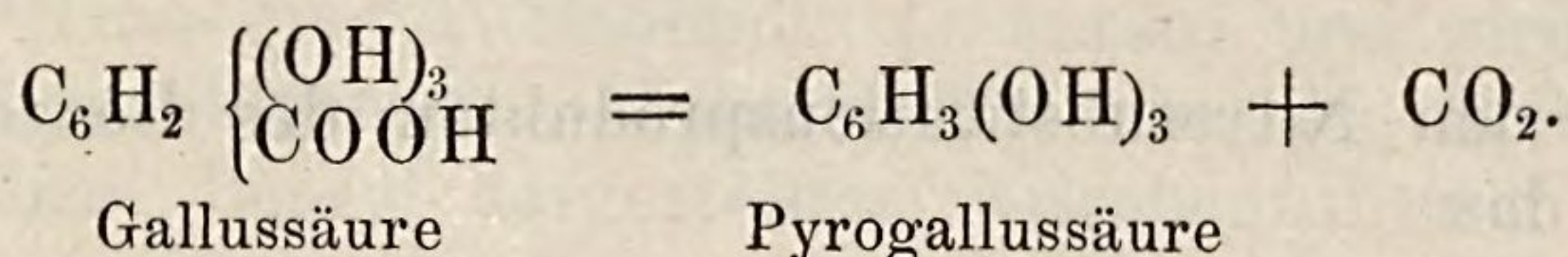
Das Chinon liefert uns den Typus einer ganzen Klasse von Verbindungen, in welchen die beiden Sauerstoffatome mit je einer

Verwandtschaftseinheit für 2 At. Wasserstoff in den Benzolring eingetreten sind, während sie ihre zweite Verwandtschaftseinheit unter sich ausgleichen. Die Formel des Chinons ist demnach:



Trioxybenzole oder dreiwertige Phenole, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$.

1. **Pyrogallussäure** (Pyrogallol), $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$ (1.2,4), wird erhalten, indem man scharf getrocknete Gallussäure mit dem doppelten Gewicht Bimssteinpulver in einer Retorte im Ölbade auf 215° erhitzt, wobei sich dieselbe in Kohlensäureanhydrid und Pyrogallussäure spaltet:



Die Pyrogallussäure sublimiert in blendend weissen, langen Blättchen, schmeckt bitter und rötet Lackmus nicht. Sie ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, färbt Ferrosalze schwarzblau und Ferrisalze rot. Die trockene Säure hält sich an der Luft unverändert, die Auflösung in Wasser, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, absorbiert rasch Sauerstoff und färbt sich dabei braun. Man bedient sich daher einer alkalischen Lösung der Pyrogallussäure bei der Analyse der Luft zur Bestimmung des Sauerstoffs. Die Gold- und Silberlösungen werden von Pyrogallussäure rasch reduziert: sie wird deshalb in der Photographie in grosser Menge angewandt. Durch Zinkstaub wird sie zu Benzol reduziert.

2. **Phloroglucin**, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$, entsteht als Spaltungsprodukt verschiedener komplizierter Verbindungen, namentlich mancher Glykoside. Es krystallisiert mit 2 Mol. Wasser in grossen rhombischen Säulen, die süß schmecken, bei 206° schmelzen und mit Ferrichlorid eine dunkelviolette Lösung geben.

§. 65. Benzolsulfonsäuren.

In diesen Verbindungen ist der Wasserstoff des Benzols durch den Schwefelsäurerest $\text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ vertreten.

Benzolsulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_2 \cdot \text{OH})$ bildet sich beim Auflösen von Benzol in erwärmter Schwefelsäure und gibt lösliche Blei- und Baryumsalze, mit deren Hilfe sie von der unveränderten

Schwefelsäure geschieden wird. Mit 12 Mol. Wasser bildet sie farblose Krystalle.

Benzoldisulfonsäuren, $C_6H_4(SO_2.OH)_2$. Durch Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure entstehen die Meta- und Paraverbindung und aus der Amidobenzoldisulfonsäure durch Ausscheidung der Amidogruppe unter Vermittelung der Diazoverbindung die Orthoverbindung. Die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse ihrer Salze, insbesondere der Kaliumsalze, ermöglicht die Trennung der drei Säuren.

Die Sulfonsäuren sind starke Säuren, welche vermöge ihrer Metamorphosen das Mittel an die Hand geben, von ihnen aus leicht zu anderen Körperklassen gelangen zu können.

§. 66. Nitroderivate des Benzols.

Unter den Nitrosubstitutionsprodukten des Benzols ist das wichtigste das

Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$. Man erhält diese Verbindung durch Behandlung von Benzol mit rauchender Salpetersäure und Vermischen mit Wasser, wobei das Nitrobenzol sich ölförmig ausscheidet. Es ist eine gelbliche, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit von dem V.-G. 1,2, welche bei 3° erstarrt und bei 205° siedet. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in Alkohol und in Äther.

Mehr oder weniger reines Nitrobenzol wird unter dem Namen künstliches Bittermandelöl oder Mirbanöl in den Handel gebracht und in den Parfümerieen statt des Bittermandelöls angewendet.

Dinitrobenzole, $C_6(H_4NO_2)_2$. Die drei Isomeren entstehen durch Behandeln von Benzol mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure.

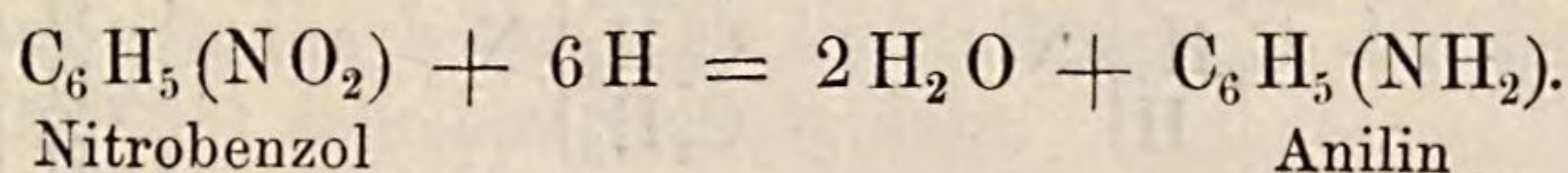
Das Hauptprodukt ist m-Dinitrobenzol, welches sich von den beiden anderen Isomeren durch Umkrystallisieren des Gemisches aus heissem Alkohol zuerst ausscheidet, wobei es sich als am schwersten löslich trennen läßt. Es schmilzt bei 90° .

Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$, wird durch anhaltendes Erhitzen von Dinitrobenzol mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 130 bis 140° erhalten. Es krystallisiert in weissen Blättern oder Nadeln und schmilzt bei 122° .

Durch Einwirkung der Haloide auf die Nitrobenzole oder von Salpetersäure auf die Halogenderivate ist eine grosse Anzahl von Halogennitroderivaten dargestellt worden.

§. 67. Amido-, Azo- und Diazoderivate des Benzols.

Anilin, Amidobenzol, Phenylamin, $C_6H_5 \cdot \overset{N}{\underset{|}{\text{CH}_2}}$ oder $C_6H_5 \left\{ \begin{smallmatrix} H \\ N \\ H \end{smallmatrix} \right.$. Dasfelbe findet sich in geringer Menge ($\frac{1}{2}$ Proz.) im Steinkohlenteer. Man erhält es durch Behandlung von Nitrobenzol mit reduzierenden Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Zink oder Zinn und Salzsäure, Eisenfeile und Essigsäure, d. h. mit Wasserstoff im Entstehungszustande:



Das käufliche rohe Anilin (Anilinöl) ist ein Gemenge von Anilin mit Ortho- und Paratoluidin (s. unten) und wird aus dem schweren Steinkohlenteeröl abgeschieden oder durch Destillation von aus rohem Benzol dargestellten Nitrobenzol mit Eisenfeile und Essigsäure dargestellt.

Das Anilin ist eine farblose, aber bald nachdunkelnde, ölartige Flüssigkeit, welche eigentümlich, nicht angenehm riecht, ein V.-G. 1,03 hat, bei -8° erstarrt und bei 184° siedet. In Wasser ist es nur wenig löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Äther. Das Anilin löst seinerseits viele Körper, wie Phosphor, Schwefel, Harze auf. Fügt man zu einer wässrigen Anilinlösung eine verdünnte Lösung von Chlorkalk, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle Purpurfarbe an, die aber bald in ein schmutziges Violett übergeht. Vermittelst dieser Reaktion kann die kleinste Spur von Anilin nachgewiesen werden. Bei der Einwirkung verschiedener Agentien auf Anilin entstehen prachtvoll gefärbte Farbstoffe (Anilinfarben), welche wir später beschreiben werden. Auf den Organismus wirkt es stark giftig, weshalb die Arbeiter in den Farbenfabriken vor den Dämpfen geschützt werden müssen.

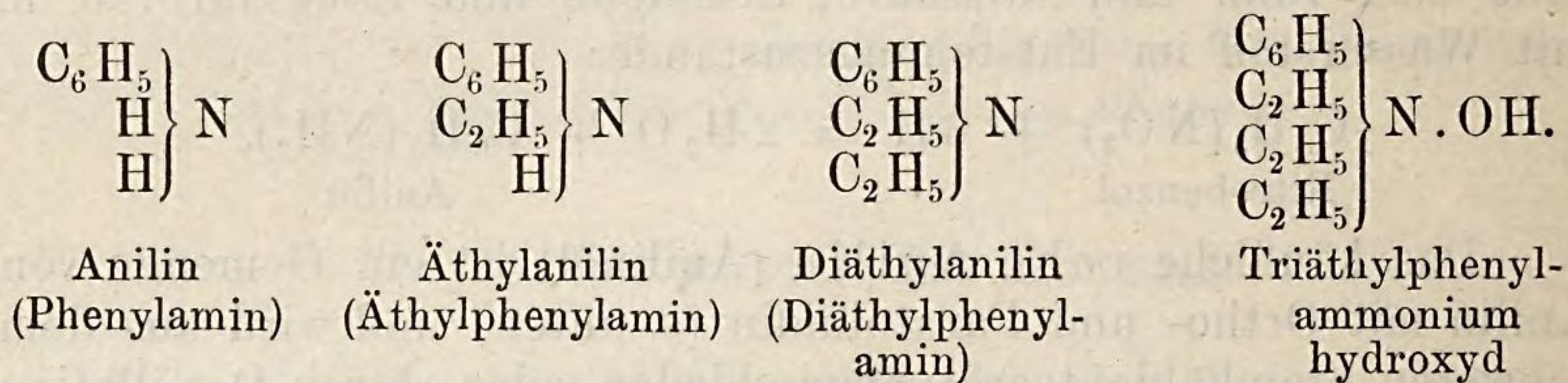
Das Anilin reagiert nicht basisch, ist aber doch eine ziemlich starke einsäurige Base, neutralisiert Säuren und bildet eine Reihe von leicht krystallisierbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen, auch fällt es aus mehreren Metallsalzen die Hydroxyde.

Das Anilin kann seiner Zusammensetzung nach, wie wir oben (S. 136) erläutert haben, auch als die Aminbase des Radikals C_6H_5 betrachtet und als Phenylamin bezeichnet werden. Es vereinigt sich direkt wie das Ammoniak nicht bloß mit Säuren, sondern auch mit Jodiden der Alkoholradikale. Behandelt man eine solche Verbindung, z. B. das Äthylphenylammonium-

jodid, mit Ätzkali, so entsteht eine dem Anilin ähnliche Base, das

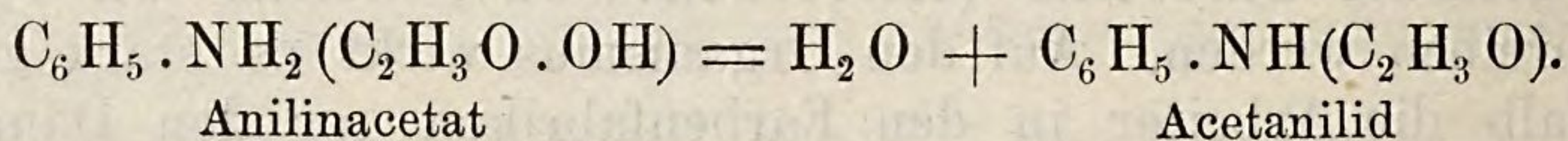
Äthylanilin oder Äthylphenylamin: $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$. Auf die-

selbe Weise kann das letzte Wasserstoffatom durch ein Alkoholradikal ersetzt werden, und die so erhaltene Verbindung vereinigt sich wieder mit dem Jodid eines Alkoholradikals und erzeugt ein Ammoniumjodid, welches durch feuchtes Silberoxyd zersetzt wird, wodurch eine dem Teträthylammoniumhydroxyd ähnliche, stark ätzende und nicht flüchtige Basis entsteht:



Diphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HN}$, entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Anilin und bei der trockenen Destillation von Anilinblau. Es bildet farblose Blättchen, die bei 54° schmelzen und bei 310° siedend. Mit salpetriger Säure gibt es eine blaue Färbung. Triphenylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$, bildet große, bei 217° schmelzende Krystalle, die keine basischen Eigenschaften mehr haben.

Der Wasserstoff des NH_2 im Anilin läßt sich auch durch Säureradikale ersetzen und man erhält so Verbindungen, die man als Anilide bezeichnet. Gerade wie Ammoniumacetat beim Erhitzen in Wasser und Acetamid zerfällt, so zersetzt sich das Anilinacetat unter diesen Umständen in Wasser und Acetanilid:



Die drei Diamidobenzole oder Phenylendiamine, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, entstehen durch Reduktion der drei Dinitrobenzole oder der Nitraniline, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}_2$; Triamidobenzol, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$, wird durch Reduktion des Dinitranilins erhalten.

Zwischen dem Nitrobenzol und dem Amidobenzol steht eine Reihe von Körpern, die sowohl durch teilweise Reduktion des Nitrobenzols, als auch durch Oxydation des Amidobenzols entstehen. Man nennt diese intermediären Verbindungen Azoderivate oder Azoverbindungen, weil in ihnen zwei Benzolreste durch Stickstoff (Azote) vereinigt sind. Es sind, wenn wir vom Nitrobenzol ausgehen:

Nitrobenzol: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$

Azoxybenzol: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ | \quad \diagup \text{O} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \end{array}$

Azobenzol: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \end{array}$

Hydrazobenzol: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \end{array}$

Amidobenzol, Anilin: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$.

Azoxybenzol entsteht, wenn man Nitrobenzol mit alkoholischer Kaliumlauge kocht. Es krystallisiert in blafsgelben, glänzenden, bei 36° schmelzenden Nadeln.

Azobenzol wird durch Destillation des Nitrobenzols mit alkoholischer Kaliumlauge erhalten. Es bildet grofse gelbrote, bei 68° schmelzende Krystallblättchen.

Hydrazobenzol entsteht durch Einwirkung von Ammoniumsulfid auf Azobenzol. Es krystallisiert in farblosen, bei 131° schmelzenden Tafeln.

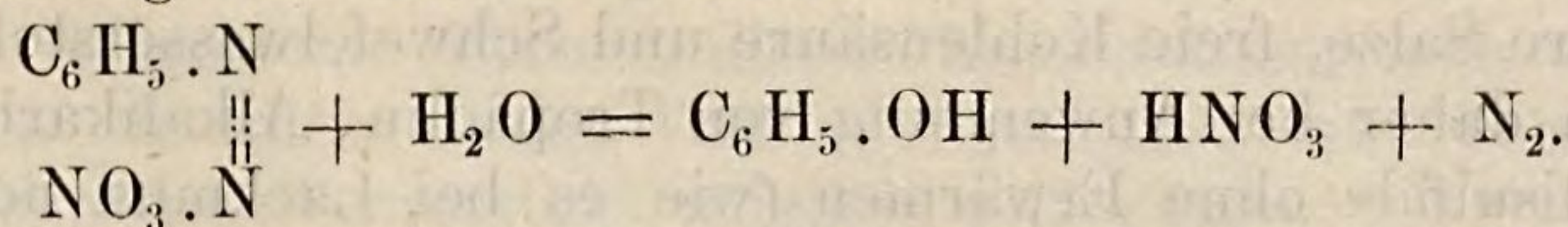
Die Azoverbindungen werden durch Zinn und Salzsäure in zwei Amidkörper gespalten.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoderivate des Benzols entstehen als Zwischenprodukte die sogenannten Diazoverbindungen. In denselben sind wie bei den Azoverbindungen zwei Stickstoffatome miteinander verkettet, die hier indessen nur durch eine ihrer Valenzeinheiten direkt mit einem Benzolkern verbunden sind:

Diazobenzolnitrat: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ || \\ \text{NO}_3 \cdot \text{N} \end{array}$

Diazoamidobenzol: $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5 \text{HN} \cdot \text{N} \end{array}$

Die Diazobenzolverbindungen sind durchwegs krystallinische Körper, die sich leicht in Wasser, nicht oder nur schwierig in Alkohol und Äther lösen. Durch Erhitzen oder durch Schlag zersetzen sie sich unter Explosion. Werden sie mit Wasser gekocht, so wird in ihnen die Gruppe N_2 durch OH substituiert, was zur Bildung von Phenolen führt:



Wirkt man aber mit starken Säuren darauf ein, so tritt nicht Hydroxyl ein, sondern das Radikal der Säure; beim Kochen

der Diazoverbindungen mit Alkohol wird N_2 durch Wasserstoff ersetzt. Die Diazoverbindungen bilden daher eine der wichtigsten Gruppen der Benzolreihe, indem man durch ihre Vermittelung leicht zu den Halogen-, Hydroxyl- und anderen Verbindungen des Benzols gelangt.

Diazobenzolnitrat, $C_6H_5.N_2.NO_3$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilinnitrat in wässriger oder alkoholischer Lösung. Es bildet farblose Nadeln, zersetzt sich an der Luft allmählich unter Bräunung und explodiert beim Erhitzen heftig.

Diazoamidobenzol, $C_6H_5.N_2.NHC_6H_5$, wird durch Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in kalt gehaltene alkoholische Anilininlösung dargestellt. Bei dem Vermischen des Reaktionsproduktes mit Wasser scheidet sich der in Wasser unlösliche Körper als dunkles, sehr bald erstarrendes Öl aus. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bildet es goldgelbe, in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln, die bei 91° schmelzen und bei weiterem Erhitzen verpuffen. Gegen Säuren verhält es sich indifferent.

Wie in anderen Benzolderivaten können auch in den Azoderivaten Wasserstoffatome des Benzolkerns durch Halogene, Nitro-, Amido-, Sulfogruppen u. s. w. substituiert werden. Mehrere dieser Substitutionsprodukte sind in neuester Zeit als Azofarbstoffe für die Farbentechnik von Bedeutung geworden.

Das Anilingelb des Handels enthält Amidoazobenzol, die Chrysoidine benannten gelben bis orangeroten Farbstoffe enthalten Diamidoazobenzol und Phenylbraun Triamidoazobenzol als wesentlichen Bestandteil. Die Tropäoline benannten gelben bis orangeroten Farbstoffe sind Amido- oder Oxyazokörper, in welche Sulfogruppen eingeführt sind. So ist das schönste, Wolle und Seide goldgelb färbende Tropäolin das

Natriumsalz der Phenylamidodisulfonsäure, $NaSO_3.C_6H_4.N$
 $C_6H_5.HN.C_6H_4.N$, das

durch Einwirkung von Diazobenzosulfonsäure auf Diphenylamin erhalten wird. Dieser Körper ist zugleich ein wertvoller Indikator bei alkalimetrischen Titrationen, indem seine gelbe Lösung durch sehr geringe Mengen von Mineralsäuren und einigen organischen Säuren (namentlich Oxalsäure) sofort in Rot umgewandelt wird. Nicht verändert wird die gelbe Lösung durch saure kohlensaure Salze, freie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und kann man daher bei Anwendung von Tropäolin, Alkalikarbonate und Alkalisulfide ohne Erwärmen (wie es bei Lackmus notwendig ist) titrieren. Zugleich kann man die unbeständigen Normalalkalilösungen durch Normalnatriumkarbonatlösung ersetzen.

Schließlich kann auch der Indikator zur Erkennung geringer Mengen von freien, den Salzen beigemengten Säuren benutzt werden, da er nur gegen freie Säure, nicht aber gegen saure Salze reagiert.

Durch Einwirkung von salzsauren aromatischen Aminen auf Amidoazokörper entstehen die Saffranine und Induline genannten Farbstoffe.

Phenylhydrazin, $C_6H_5N_2 = C_6H_5 \cdot NH(NH_2)$, leitet sich von dem unbekannten $\begin{array}{c} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{array}$ ab. Trägt man salpetersaures Diazobenzol in eine Lösung von Natriumsulfit ein, so erhält man einen eigentümlichen Körper $C_6H_5 \cdot N_2H_2(SO_3Na)$. Löst man denselben in Salzsäure auf, so wird die Gruppe SO_3Na durch H ersetzt, und man erhält salzsaures Phenylhydrazin, aus welchem durch Alkali die freie Basis abgeschieden wird. Es bildet farblose Krystalle die bei 23° schmelzen und bei 233° sieden.

2. Substitutionsderivate des Benzols mit kohlenstoffhaltigen Radikalen.

§. 68. Werden in dem Benzol eines oder mehrere Atome Wasserstoff durch Alkoholradikale ersetzt, so erhält man kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe, welche mit dem Benzol eine homologe Reihe bilden. Von diesen Verbindungen sind theoretisch möglich:

Benzol	C_6H_6
Toluol oder Methylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_3 = C_7H_8$
{ Dimethylbenzol (3 Isom.)	$C_6H_4(CH_3)_2 = C_8H_{10}$
{ Äthylbenzol	$C_6H_5 \cdot C_2H_5$
{ Trimethylbenzol (3 Isom.)	$C_6H_3(CH_3)_3$
{ Methyläthylbenzol (3 Isom.)	$C_5H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{Bmatrix} = C_9H_{12}$
{ Propylbenzol (2 Isom.)	$C_6H_5 \cdot C_3H_7$
{ Tetramethylbenzol (3 Isom.)	$C_6H_2(CH_3)_4$
{ Äthyldimethylbenzol (6 Isom.)	$C_6H_3 \begin{Bmatrix} (CH_3)_2 \\ C_2H_5 \end{Bmatrix}$
{ Diäthylbenzol (3 Isom.)	$C_6H_4(C_2H_5)_2 = C_{10}H_{14}$
{ Methylpropylbenzol (6 Isom.)	$C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{Bmatrix}$
{ Butylbenzol (4 Isom.)	$C_6H_5 \cdot C_4H_9$
u. s. w.	

Die allgemeine Formel dieser Kohlenwasserstoffe ist somit C_nH_{2n-6} . In allen diesen Verbindungen sind nun weitere Substitutionen des Wasserstoffs möglich, und zwar:

- 1) in dem vom Benzol übriggebliebenen Rest, in der Hauptkette (Kern), ganz wie im Benzol selbst, wodurch

Substitutionsderivate entstehen, welche sich denen des Benzols ganz analog verhalten und mit ihnen wirklich homolog sind;

2) in den substituierenden Alkoholradikalen, in den Seitenketten, infolge wovon Verbindungen erzeugt werden, welche genau das Verhalten der Verbindungen des Methyls und der anderen Alkoholradikale zeigen.

Vom Methylbenzol oder Toluol leiten sich z. B. folgende zwei isomere Reihen ab:

Toluol: $C_6H_5 \cdot CH_3$	
Monochlortoluol $C_6H_4Cl \cdot CH_3$	Benzylchlorid $C_6H_5 \cdot CH_2Cl$
Kresol . . . $C_6H_4(OH) \cdot CH_3$	Benzylalkohol $C_6H_5 \cdot CH_2(OH)$
Nitrotoluol . . . $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$	— —
Amidotoluol . . . $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_3$	Benzylamin $C_6H_5 \cdot CH_2(NH_2)$

Das Monochlortoluol hat alle charakteristischen Eigenschaften des Monochlorbenzols; das Chlor ist des doppelten Austausches wenig fähig, weder mittels Kaliumhydroxyd noch Silberoxyd wird es durch Hydroxyl ersetzt, auch durch Ammoniak wird ihm nicht die Amidogruppe substituiert. Dagegen hat das Benzylchlorid alle Eigenschaften eines Chlorides aus der Gruppe der Fettkörper. Das Chlor ist des doppelten Austausches fähig, es kann leicht durch Hydroxyl ausgetauscht werden, wenn man Kaliumhydroxyd oder Silberoxyd einwirken läßt, es kann ferner leicht in die Amidogruppe umgewandelt werden, wenn das Chlorid der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird. Ferner liefert das durch Substitution eines Hydroxyls für Wasserstoff im Benzolkern entstandene Kresol kein Aldehyd und keine Säure, während man aus dem durch Substituieren für Wasserstoff im Methyl entstandenen Benzylalkohol durch Oxydation den Benzylaldehyd, $C_6H_5 \cdot COH$, und die Benzoesäure, $C_6H_5 \cdot COOH$, erhält.

Di- und Trimethylbenzol, Äthylbenzol u. s. w. geben ähnliche isomere Doppelreihen.

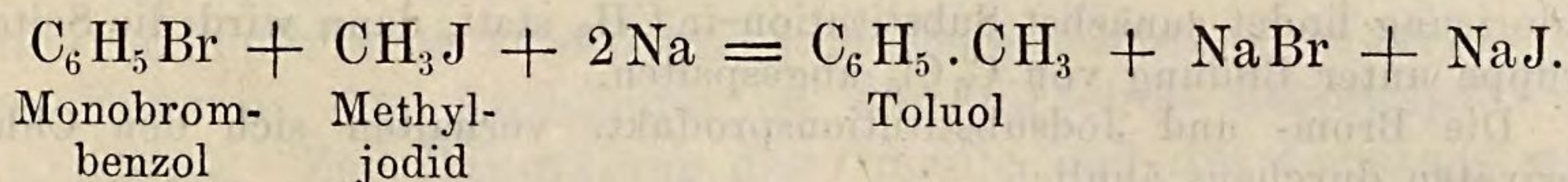
1. Toluol, C_7H_8 .

§. 69. **Toluol** oder **Methylbenzol**, $C_6H_5 \cdot CH_3$, findet sich neben dem Benzol in manchen Steinölsorten und unter den Produkten der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen und der Steinkohlen. Es ist besonders reichlich in dem über 100° siedenden Teile des rohen Benzols enthalten, aus welchem man es durch fraktionirte Destillation zu gewinnen pflegt.

Das Toluol ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit, welche bei 111° siedet und bei -20° noch nicht erstarrt. Es ist un-

löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und leicht löslich in Äther.

Synthetisch erhält man es, indem man auf ein Gemisch von Monobrombenzol und Methyljodid Natrium einige Zeit einwirken läßt:



Diese Reaktion eignet sich auch dazu, um aus dem Benzol irgend einen höheren, aromatischen Kohlenwasserstoff darzustellen, man braucht nur statt des Methyljodids Äthyljodid anzuwenden, um Äthylbenzol, oder Propyljodid, um Propylbenzol zu erhalten.

Durch Oxydation geht das Methyl in Carboxyl, COOH , über. Aber nicht nur, wenn die Seitenkette Methyl, CH_3 , sondern auch, wenn sie ein Derivat des Methyls mit höherem Kohlenstoffgehalt d. h. ein anderes Alkoholradikal, z. B. Äthyl ist, wird sie in Carboxyl verwandelt. Methylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$, und Äthylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, liefern daselbe Carboxylbenzol, die Benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$. Es bietet die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe daher einen sicheren Anhaltspunkt zur Erkennung der Anzahl der durch Kohlenwasserstoffreste vertretenen Atome Wasserstoff im Benzolkerne dar, z. B. C_8H_{10} , welches beim Oxydieren $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$ liefert, kann nur Äthylbenzol sein, dagegen muß es, wenn es $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{OH})_2$ liefert, Dimethylbenzol sein.

a) Toluolderivate, welche durch Substitution in der Hauptkette entstehen.

§. 70. Halogenderivate des Toluols.

Läßt man Chlor auf kalt gehaltenes oder mit wenig Jod versetztes Toluol einwirken, so erfolgt Substitution im Benzolrest; behandelt man aber siedendes Toluol mit Chlor, so wird Wasserstoff der Methylgruppe ersetzt. Bei weiterer Einwirkung findet, einerlei wieviel Chlor- oder Bromatome des Toluols oder wie es dieselben enthält; stets Substitution im Benzolkern statt, wenn man mit kaltem Toluol in Gegenwart von Jod arbeitet, dagegen im Methyl, wenn die Halogene auf siedendes Toluol einwirken.

Das Hauptprodukt einer direkten gemäßigten Einwirkung von Chlor auf Toluol ist das Paraderivat, dem gewisse Mengen des Orthoderivats beigemischt sind. Die Metaverbindung erhält man aus Metanitro- oder Metaamidotoluol, indem man die Gruppe NH_2 unter Vermittelung der Diazoverbindung durch ein Halogenatom ersetzt.

Monochlortoluole, $C_6H_4Cl.CH_3$. Die Orthoverbindung ist eine bei 156° siedende Flüssigkeit; die Metaverbindung, ebenfalls flüssig, siedet bei 157° , die Paraverbindung erstarrt bei 0° , schmilzt bei 7° und siedet bei 160° .

Außerdem sind noch sechs Dichlortoluole und mehrere Tri-, Tetra- und Pentachlortoluole dargestellt worden. Bei fortgesetzter Chlorirung findet zunächst Substitution in CH_3 statt, dann wird die Seiten-Gruppe unter Bildung von C_6Cl_6 abgespalten.

Die Brom- und Jodsubstitutionsprodukte verhalten sich den Chlorderivaten durchaus ähnlich.

§. 71. Oxyderivate des Toluols oder Oxytoluole.

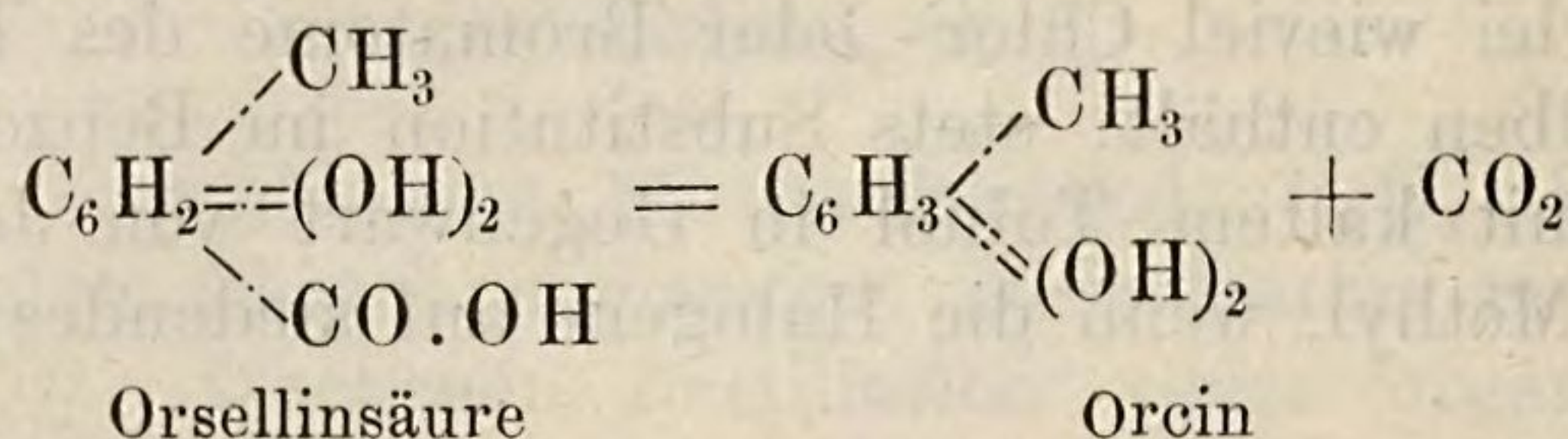
Monooxytoluol oder **Kresole**, $C_6H_4(OH).CH_3$. In dem durch fraktionirte Destillation aus dem Steinkohlenteer abgeschiedenen Rohphenol (S. 138) ist neben dem Phenol ein Gemenge der drei Kresole enthalten, das bei dem durch Abkühlen bewirkten Erstarren des Phenols in der Mutterlauge zurückbleibt. Die Trennung dieser drei Isomeren ist bis jetzt nicht gelungen. In reinem Zustande gewinnt man die Kresole durch Zersetzung der aus den Toluidinen dargestellten Diazoverbindungen mittels Wasser. In ihrem Verhalten gleichen die Kresole sehr dem Phenol.

Die Orthoverbindung schmilzt bei 30° und siedet bei 188° ; das Metaderivat ist dickflüssig und siedet zwischen 200° und 204° ; das Paraderivat krystallisirt in farblosen Prismen, schmilzt bei 36° und siedet bei 198° .

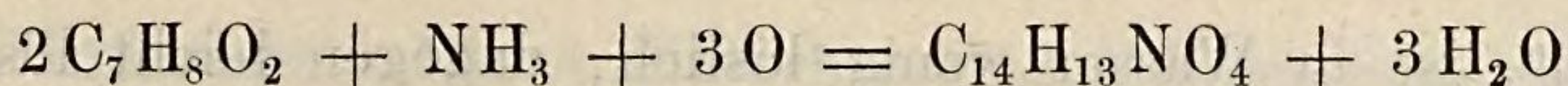
Dioxytoluole, $C_6H_3(OH)_2.CH_3$. Es sind sechs isomere Dioxytoluole bekannt, von denen Orcin und Homobrenzkatechin die wichtigsten sind.

Orcin oder **Methylresorcin**, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 5 \\ OH & 3 \\ OH & 1 \end{cases}$, ist ein Bestand-

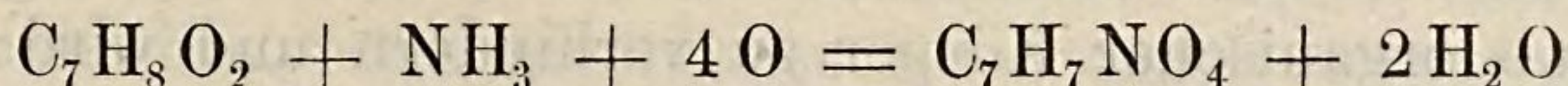
teil mehrerer Flechten und ein Zersetzungsprodukt verschiedener Flechtensäuren, wie Orsellinsäure, Lekanorsäure, Erythrinsäure, aus denen es durch trockene Destillation oder durch längeres Kochen mit Kalkmilch erhalten wird:



Es bildet mit 1 Mol. Wasser farblose Prismen von unangenehm süßlichem Geschmack und löst sich leicht in Wasser. Bei Einwirkung von Ammoniak und Luft geht es entweder in braunes (rotfärbendes) Orcein oder in blaues Azolithmin über:



Orcein



Azolithmin

Das Orcein ist der färbende Bestandteil der in der Woll- und Seidenfärberei zum Rotfärben verwendeten Orseille und des Persio; das Azolithmin ist der färbende Bestandteil des Lackmus. Zur Darstellung des Orseille und des Lackmus werden die Roccella- und Lekanorenflechten einer gleichzeitigen Behandlung von Alkali in Gestalt von Ammoniak (Urin), Pottasche, Soda, Kalk und Luft unterworfen. Ob man die orceinführende Orseille oder den azolithminführenden Lackmus erhält, hängt von der Führung des Prozesses ab. Orseille kommt in Teigform, Lackmus in Form kleiner Täfelchen in den Handel. Zur Gewinnung des letzteren vermischt man die gemahlenen Flechten mit Ammoniak und Pottasche und läßt sie gären. Ist die Masse violett geworden, so versetzt man sie nochmals mit Pottasche, gebranntem Kalk und Urin. Wenn die Farbe rein blau geworden ist, läßt man den mit Kreide und Gips versetzten Brei auf Haarsieben abtrocknen und formt die Masse in kleine Würfel, die getrocknet werden. Die rote Färbung, welche wir in der durch Behandlung mit Wasser erhaltenen blauen Lösung des Lackmus (Lackmustinktur) auf Zusatz einer Säure entstehen sehen, beruht demnach in der Ausscheidung des Farbstoffes aus einer salzartigen Verbindung. Lackmus dient zum Bläuen der Wäsche, zum Färben von Weinen und Likören und zur Bereitung des Lackmuspapiers.

Homobrenzkatechin, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 & 1 \\ \text{OH} & 3 \\ \text{OH} & 4 \end{cases}$, ist wenig gekannt.

Von ihm leitet sich das **Methylhomobrenzkatechin** oder

Kreosol, $\text{C}_6\text{H}_3 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$, ab, welches dem Methyläther des Brenz-

katechins, dem Guajakol, sehr ähnlich und wie dieses im Buchenholzteerkreosot enthalten ist. Beide sind Öle, die mit den meisten Metalllösungen Niederschläge bilden.

Kreosot. Das echte oder Buchenholzteerkreosot, welches aus dem Buchenholzteer in ähnlicher Weise wie das Phenol aus dem Steinkohlenteer erhalten werden kann, enthält Kreosol und Guajakol in wechselnden Mengen. Zuweilen enthält es nur Guajakol, zuweilen nur Kreosol, gemengt in beiden Fällen mit einem noch nicht sicher ermittelten Körper. Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von unangenehmem, lang haftendem Rauchgeruche und brennendem Geschmack. Es ist giftig, siedet

bei 203°, ist in Wasser wenig löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther. Es besitzt wie das Phenol die Eigenschaft, die Fäulnis organischer Körper zu verhindern und wird wie dieses als Konservierungsmittel, sowie in der Medizin als Verbandflüssigkeit für Wunden angewendet. Die konservierende Wirkung von Holzrauch und Holzeisig beruht auf dem Gehalte derselben an Kreosot.

Trioxytoluol oder **Methylpyrogallussäure**, $C_6H_2(OH)_3 \cdot CH_3$, wird aus seinem im Buchenholzteer enthaltenen Dimethyläther gewonnen und ähnelt sehr der Pyrogallussäure.

§. 72. Nitroderivate des Toluols.

Mononitrotoluole, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol entstehen Ortho- und Paramononitrotoluol, (neben wenig Metanitrotoluol) die sich durch fraktionierte Destillation trennen lassen. Die Orthoverbindung ist flüssig und siedet bei 223°; die Paraverbindung krystallisiert, schmilzt bei 54° und siedet bei 236°; das Meta-derivat ebenfalls ein fester Körper, entsteht durch Nitrieren von Acetparatoluidin, schmilzt bei 16° und siedet bei 230°.

Durch weitere Nitrierung der Mononitrotoluole erhält man Di- und Trinitrotoluole.

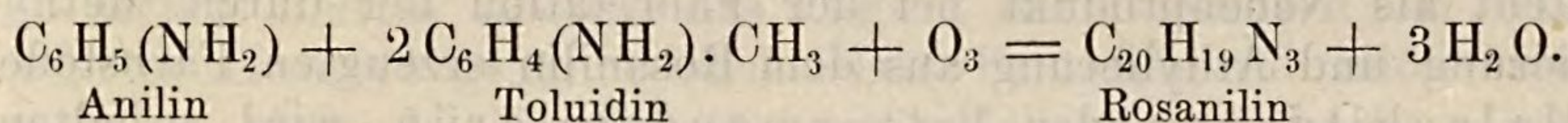
§. 73. Amido-, Azo- und Diazoderivate.

Monoamidotoluole oder **Toluidine**, $C_6H_4(NH_2) \cdot CH_3$. Die drei Isomeren werden durch Reduktion der entsprechenden Nitrotoluole erhalten. Dieselben siedeten bei nahezu der nämlichen Temperatur: 198°. Sie gleichen im Geruch sehr dem Anilin, aber nur die Ortho- und Meta-Verbindung sind wie dieses flüssig, das Paratoluidin ist fest, schmilzt bei 45°; es wird durch Chlorkalklösung nicht gefärbt, wodurch es sich von den anderen Toluidinen wie vom Anilin selbst unterscheidet. Die Fähigkeit des Paratoluidins zu krystallisieren und die verschiedene Löslichkeit der beiden oxalsauren Salze in Äther dienen zur Trennung derselben. Das Ortho- und Paratoluidin sind wesentliche Bestandteile des zur Darstellung der Anilinfarben verwendeten Anilinöls.

Die Diamidotoluole, Azo- und Diazotoluole, sind in ähnlicher Weise wie die entsprechenden Benzolderivate erhalten.

Anilinfarben. Die Anilinfarben sind Abkömmlinge mehrerer trihydriker Basen, der Rosaniline, welche eine homologe Reihe bilden, deren niedrigstes Glied das Pararosanilin, $C_{19}H_{17}N_3$, ist. Indem sich diese an und für sich farblosen Basen mit Säuren unter Wasseraustritt zu Salzen verbinden, oder Wasserstoffatome gegen Kohlenwasserstoffradikale austauschen und als radikalsubstituierte Rosaniline sich mit Säuren oder mit halogensubstituierten Methanen vereinigen, entstehen die verschiedenen Anilinfarbstoffe. Das Ausgangsmaterial für sämtliche Anilinfarben bildet das rohe, toluidinhaltige Anilin (s. S. 143).

Anilinrot (Fuchsin, Rosein, Azalein, Solferino, Magenta etc.) ist die Verbindung des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3$, mit einer Säure, welche dadurch entsteht, daß Toluidin sich mit Anilin unter Austritt von Wasserstoff, welcher oxydiert wird, vereinigt. Der Prozess kann durch folgende Gleichung erläutert werden:



Man erhitzt das rohe Anilin mit einer syrupdicken Lösung von Arsensäure mehrere Stunden auf 200° , bis eine herausgenommene Probe Metallglanz zeigt. Die gebildete schwarzrote Masse wird hierauf mit Wasser ausgekocht, die Lösung mit Kochsalz versetzt, der abgeschiedene Farbstoff in Alkohol gelöst und durch Abdampfen krystallisiert erhalten. Derselbe erscheint in grünen metallisch glänzenden Blättchen, die sich in Wasser und Alkohol mit prachtvoll roter Farbe lösen. So dargestellt, ist der Farbstoff chlorwasserstoffsäures Rosanilin oder Fuchsin, das essigsaure Salz heißt Rosein, das salpetersaure Azalein u. s. w. Das freie Rosanilin ist unbekannt. Zersetzt man die heiße, wässrige Lösung seiner Salze mit Ammoniak, so scheiden sich weiße Nadeln von Rosanilinhidrat, $C_{20}H_{19}N_3 + H_2O$, ab, welche durch Säuren, selbst durch das Kohlensäureanhydrid der Luft, eine granatrote Farbe annehmen und beim Erhitzen wieder Anilin und Toluidin liefern.

Die Bildung der giftigen arsenigen Säure ist ein großer Übelstand dieses Verfahrens. Man verwendet deshalb in einigen Fabriken Nitrobenzol oder Quecksilbernitrat als Oxydationsmittel.

Anilinrot bietet das Rohmaterial zur Darstellung mehrerer anderer Anilinfarben.

Anilinviolett (Neuviolett). Erhitzt man ein Rosanilinsalz mit den Jodiden gewisser Alkoholradikale, z. B. mit Methyljodid, auf 100° in verschlossenen Apparaten, so erhält man Trimethylrosanilin, $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3$, eine Ammoniakbase, deren Salze grünmetallisch glänzende Massen (Hofmanns Violett) liefern,

die sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe auflösen. Das Pariser- oder Methylanilinviolett, welches dieselbe Zusammensetzung hat, ist auch in Wasser löslich und wird durch Oxydation des Dimethylanilins mittels Kupferchlorid erhalten.

Anilinblau. Erhitzt man Fuchsin mit Anilin und Benzoesäure, so entsteht Triphenylrosanilin, $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3$, eine neue Base, deren chlorwasserstoffsäures Salz ein bläulich-braunes Pulver (Lyoner- oder Pariserblau) bildet, welches sich in Alkohol mit tiefblauer Farbe löst. In neuerer Zeit wird es verdrängt durch das auch in Wasser lösliche Diphenylaminblau. Um dasselbe darzustellen, erhitzt man Diphenylamin (S. 144) mit verschiedenen Alkoholen und Salzsäure, oxydirt die so erhaltenen substituirten Diphenylamine mittelst Oxalsäure und verwandelt den Farbstoff durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Sulfonsäuren, um ihn in Wasser löslich zu machen.

Anilingrün (Jodgrün), $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 \cdot (CH_3J)_2$, entsteht als Nebenprodukt bei der Fabrikation der durch Methylierung und Äthylierung aus dem Rosanilin erzeugten Farbstoffe. Malachitgrün oder Bittermandelölgrün wird erhalten, indem man zu Dimethylanilin (2 Mol.), welches etwa mit der Hälfte seines Gewichtes Zinkchlorid versetzt ist, allmählich unter Erwärmen Benzotrichlorid (1 Mol.) hinzusetzt. Der gebildete Farbstoff, das Zinkdoppelsalz der Farbbase, $C_{23}H_{24}N_2$, löst sich in Wasser, leichter in Alkohol mit tiefgrüner Farbe. Auch aus Bittermandelöl, Dimethylanilin und Zinkchlorid gewinnt man den Farbstoff.

Anilingelb. Bei der Darstellung des chlorwasserstoffsäuren Rosanilins bildet sich als Nebenprodukt eine harzähnliche Masse, der durch Wasserdampf ein gelber Körper, das Chrysanilin, $C_{20}H_{17}N_3$, entzogen wird, das gleich dem Rosanilin mit Säuren Salze bildet. Das Gelb des Handels ist salpetersaures Chrysanilin.

Anilinbraun, ein phenylsubstituirtes Rosanilin, wird durch Erhitzen von Fuchsin mit trockenem chlorwasserstoffsäurem Anilin dargestellt.

Anilinschwarz ist eigentlich nur ein dunkles Grün und wird bloß auf der Faser durch Erhitzen von salzsaurem Anilin, Kaliumdichromat und Kupferchlorid erzeugt.

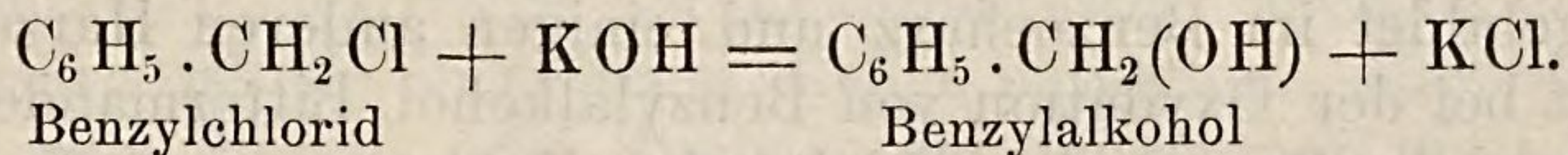
Die Anilinfarben besitzen ein intensives Färbevermögen und lassen sich, in Wasser oder Alkohol gelöst, zumeist direkt ohne Beize auf die Zeugfaser, Seide oder Wolle übertragen. Sie sind geschätzt wegen ihrer Schönheit und ihres Glanzes, sind aber wenig echt, gegen Licht und Luft ziemlich unbeständig, worin sie den Naphtalin- und Anthracenfarben, sowie dem Indigo weit nachstehen.

b) Toluolderivate, welche durch Substitution in der Seitenkette entstehen.

§. 74. Da die in die Seitenkette eintretenden Atome oder Atomgruppen den chemischen Charakter der aromatischen Verbindungen in höherem Grade beeinflussen als die in den Kern eingeführten, so sind in nachstehendem die Substitutionsprodukte, welche durch Substitution in Kern und Seitenkette entstehen, als Derivate der durch Substitution in der Seitenkette entstehenden Verbindungen behandelt.

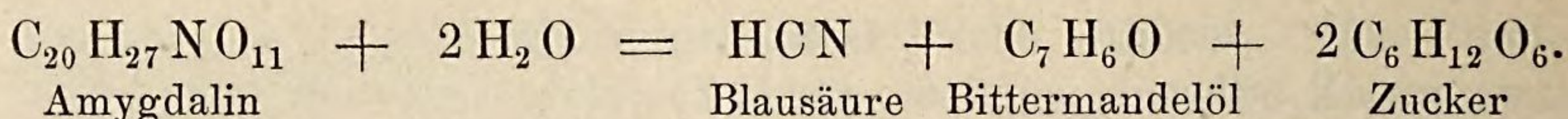
Benzylchlorid, $C_7H_7Cl = C_6H_5 \cdot CH_2Cl$. Wenn man Chlor in der Siedehitze auf Toluol einwirken läßt, so tritt dasselbe, wie oben angegeben wurde, an die Stelle des Wasserstoffs im Methyl und es entsteht das Chlorid des Radikals $C_6H_5 \cdot CH_2$, welches Benzyl genannt wird. Das Benzylchlorid bildet eine bei 176° siedende Flüssigkeit, aus welcher man leicht durch doppelten Austausch andere Benzylverbindungen darstellen kann.

Benzylalkohol, $C_7H_8O = C_6H_5 \cdot CH_2(OH)$, findet sich als Benzosäure- und Zimtsäureäther in dem Peru- und Toluobalsam, sowie im Storax und wird künstlich dargestellt, indem man Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Ätzkali behandelt:



Der Benzylalkohol ist eine ölige, farblose, bei 207° siedende Flüssigkeit von schwachem, angenehmem Geruch. Er verhält sich genau wie ein Alkohol der Fettkörper; unter oxydierender Einwirkung entsteht aus ihm ein Aldehyd und eine Säure.

§. 75. **Amygdalin**, $C_{20}H_{27}NO_{11} + 3aq.$, ist das Glykosid des Benzaldehyds. Es findet sich in den bitteren Mandeln, in Kirschen- und Aprikosenkernen und in den Blättern und Beeren des Kirschlorbeers. Man erhält das Amygdalin aus den durch Pressen vom fetten Öl befreiten bitteren Mandeln durch Ausziehen mit siedendem Alkohol und Fällen mit Äther. Es bildet glänzendweiße Krystallschuppen von schwach bitterem Geschmack, die in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslich sind. Durch verdünnte Säuren oder in Berührung mit Wasser und Emulsin, einem in den bitteren wie in den süßen Mandeln enthaltenen Fermente, wird es in Blausäure, Bittermandelöl und Zucker zerlegt:

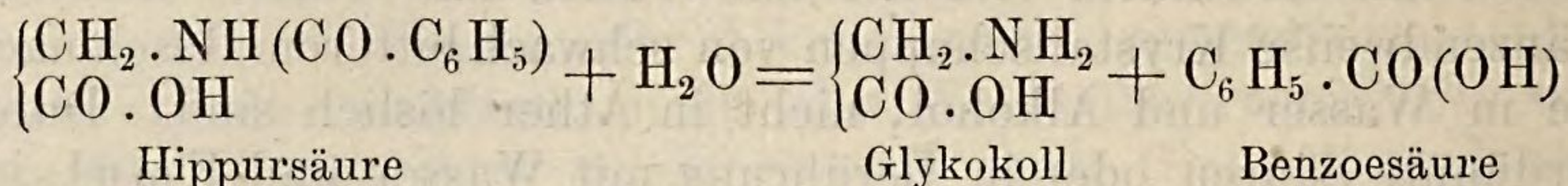


In kochendem Wasser verliert das Ferment seine Wirkung, daher man nur sehr wenig oder gar kein Bittermandelöl erhält, wenn man die zerstoßenen Mandeln sogleich mit Wasser zum Sieden erwärmt. Man muß sie, um eine gute Ausbeute zu erhalten, zuerst einige Zeit mit kaltem Wasser stehen lassen und dann erst destillieren.

Benzaldehyd (Bittermandelöl), $\text{C}_7\text{H}_6\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COH}$. Daselbe entsteht aus dem Benzylalkohol durch Oxydation mit Salpetersäure. Am besten erhält man den Benzaldehyd durch Destillation der vom fetten Öle befreiten bitteren Mandeln mit Wasser, wobei er durch Zersetzung des Amygdalins entsteht (siehe oben). Das mit den Wasserdämpfen übergehende Bittermandelöl ist stets blausäurehaltig und deshalb giftig. Um das käufliche, rohe Bittermandelöl von Blausäure zu befreien, schüttelt man es mit einer Lösung von Ferrochlorid und Calciumhydroxyd und rektifiziert hierauf. Das so gereinigte Bittermandelöl ist eine nicht giftige, farblose, gewöhnlich aber bald nachdunkelnde und dann blaßgelb gefärbte, ölige Flüssigkeit, die bei 180° siedet. Es riecht angenehm aromatisch, löst sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Äther. Der Luft ausgesetzt oder mit oxydierenden Körpern behandelt, geht es in Benzoesäure über.

Benzoessäure, $\text{H} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2$ oder $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$, findet sich fertig gebildet im Benzoecharz und einigen anderen Harzen. Sie entsteht bei der Oxydation von Benzylalkohol, Bittermandelöl und aller der vom Benzol sich ableitenden Kohlenwasserstoffe, welche nur ein Alkoholradikal enthalten.

Man stellt die Benzoessäure aus Benzoecharz oder aus dem Harn der Pflanzenfresser dar. Aus Benzoecharz erhält man die Säure mittels eines Sublimationsprozesses bei vorsichtigem Erhitzen oder besser durch Auskochen mit Kalkmilch, Filtrieren, Konzentrieren der Lösung des entstandenen Calciumbenzoats und Zerlegen desselben mit Salzsäure. Um die Säure aus dem Harn der Pflanzenfresser, der Hippursäure enthält, darzustellen, hat man denselben mit Salzsäure zu kochen und erkalten zu lassen, wobei die Benzoessäure auskrystallisiert:



Die Benzoessäure ist eine feste, weiße, in Blättern oder Nadeln krystallisierende Substanz von schwachem, vanilleartigem Geruch. Sie schmilzt bei 120° und siedet bei 250° , ist in kaltem

Wasser schwer, in heißem Wasser, in Alkohol und in Äther leicht löslich. Die beim Erhitzen sich bildenden Dämpfe reizen stark zum Husten. Die Benzoessäure wird in der Medizin verwendet und dient in der Seidenfärberei als Beizmittel.

Chlorbenzoessäuren.

Monochlorbenzoessäure, $C_6H_4Cl.CO.OH$. Die Orthoverbindung (Chlorsalylsäure) wird durch Behandeln von Salicylsäure mit Phosphorchlorid in weißen Krystallen erhalten, die bei 137° schmelzen. Die Meta-Verbindung wird aus Benzoessäure und Chlor in farblosen, bei 152° schmelzenden Krystallen erhalten. Die Para-Verbindung (Chlordracylsäure) entsteht durch Oxydation des Parachlortoluols und schmilzt bei 236° .

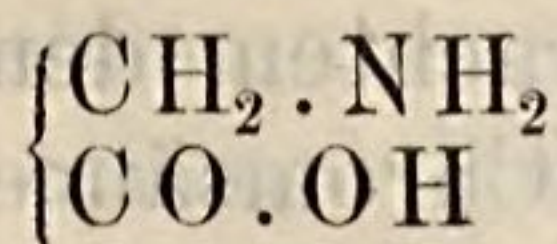
Nitro- und Amidobenzoessäuren.

Nitrobenzoessäuren, $C_6H_4(NO_2).CO.OH$. Die drei Isomeren entstehen bei der Behandlung von Benzoessäure mit Salpeter und Schwefelsäure und lassen sich durch ihre verschiedene Löslichkeit voneinander trennen.

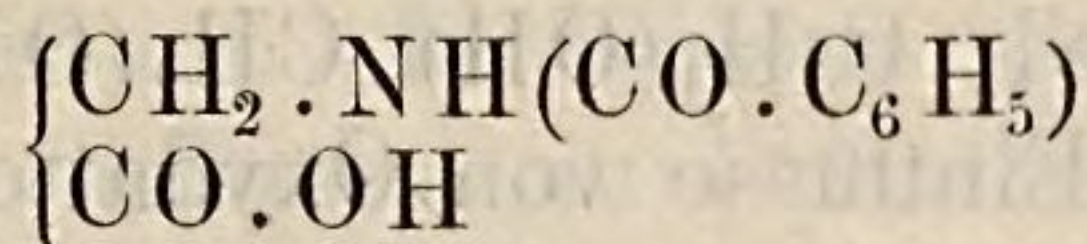
Amidobenzoessäuren, $C_6H_4(NH_2).COOH$. Die drei Isomeren bilden sich durch Reduktion der Nitrobenzoessäuren und besitzen zugleich saure und basische Eigenschaften, da sie sowohl die Amido- als auch die Karboxylgruppe enthalten.

Hippursäure, Benzoylamidoessigsäure, Benzoylglykokoll, $H.C_9H_8NO_3 = \begin{cases} CH_2.NH(CO.C_6H_5) \\ CO.OH \end{cases}$, ist ein nie fehlender Bestandteil des Harns der Pflanzenfresser; auch im menschlichen Harn ist sie in geringer Menge enthalten. Man stellt sie aus frischem Pferde- oder Kuhharn dar, indem man diese bis auf $\frac{1}{4}$ ihres Volumens eindampft, mit Salzsäure versetzt und 12 Stunden stehen läßt. Der abfiltrierte Niederschlag wird durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser gereinigt.

Die Hippursäure bildet lange weiße Nadeln, welche sich leicht in siedendem Wasser und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser lösen. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien spaltet sie sich unter Aufnahme von Wasser in Benzoessäure und Glykokoll. Umgekehrt bildet sich die Hippursäure aus Benzoessäure oder solchen Substanzen, welche leicht Benzoessäure bilden, wie Bittermandelöl, beim Durchgange durch den menschlichen oder tierischen Körper und erscheint als solche im Harn. Nach diesem Verhalten muß die Hippursäure als Glykokoll (Amidoessigsäure) betrachtet werden, in welcher 1 At. Wasserstoff durch das einwertige Säureradikal Benzoyl, C_7H_5O , ersetzt ist:



Glykokoll

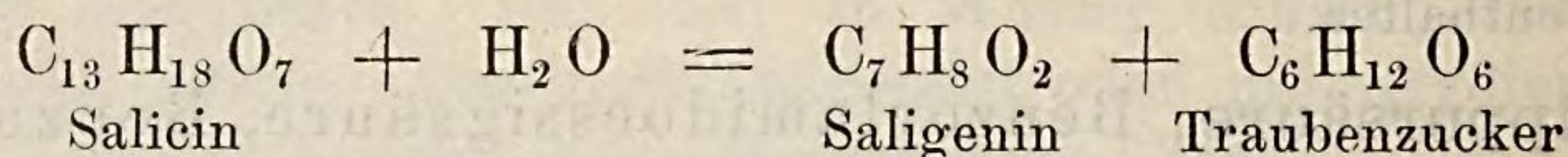


Hippursäure

Oxybenzoesäuren.

a) Monooxybenzoesäuren. Die drei möglichen Monooxybenzoesäuren, $C_6H_4(OH) \cdot COOH$, entstehen aus den monohalogensubstituierten Benzoesäuren durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und aus den Amidobenzoensäuren durch Behandeln mit salpetriger Säure.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, findet sich in den Rinden der Weiden und Pappeln. Man erhält es, indem man die Weidenrinde mit Wasser auskocht, die Lösung unter Zusatz von Bleihydroxyd konzentriert, filtriert, mit Schwefelwasserstoff das gelöste Blei entfernt und hierauf zur Krystallisation eindampft. Das Salicin bildet weisse, glänzende, schuppenförmige Krystalle von stark bitterem Geschmack, ist in kaltem Wasser wenig, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Äther aber unlöslich. Von Schwefelsäure wird es mit charakteristisch roter Farbe gelöst. Durch Einwirkung von Emulsin, dem oben erwähnten in den Mandeln enthaltenen, als Ferment wirkenden, eiweissartigen Stoffe, zerfällt es in Saligenin und Traubenzucker



Das Saligenin läßt sich mit Äther, worin es löslich ist, ausziehen; es bildet glänzende Krystalle.

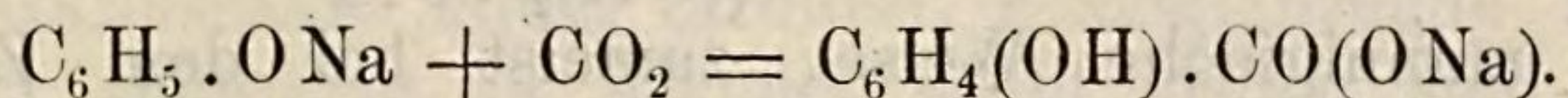
Durch Behandeln mit Benzoylchlorid lassen sich im Salicin drei Wasserstoffatome durch Benzoyl ersetzen; das Monobenzoylsalicin ist identisch mit

Populin, $C_{20}H_{22}O_8 = C_{13}H_{17}(C_7H_5O)O_7 + 2 \text{ aq.}$, dem neben Salicin in der Rinde der Zitterpappel enthaltenen Glykosid. Es bildet feine zarte Nadeln mit kratzend süßlichem Geschmack. Beim Kochen mit Barytwasser zerlegt es sich in Salicin und Benzoesäure, durch verdünnte Säuren zerfällt es in Saliretin, Benzoesäure und Zucker.

Salicylsäure oder **o-Oxybenzoesäure**, $H \cdot C_7H_5O_3 = C_6H_4(OH) \cdot COOH$, ist neben ihrem Aldehyd in den Blüten von *Spiraea ulmaria* enthalten und kommt auch im rohen Nelkenöl vor. Sie entsteht ausser auf die oben angegebene Weise auch durch Oxydation des Saligenins und der Glykoside Salicin und Populin.

Saligenin, $C_7H_8O_2$, ist als Oxybenzylalkohol oder Salicylalkohol, $C_6H_4(OH) \cdot CH_2(OH)$, zu betrachten, denn es geht unter dem Einflusse von Oxydationsmitteln (Chromsäure) in Salicylaldehyd, $C_6H_4(OH) \cdot COH$ über. Derselbe bildet eine farblose,

nach Bittermandelöl riechende, bei 196° siedende Flüssigkeit, welche durch verdünnte Salpetersäure in Salicylsäure übergeführt werden kann. Auf synthetischem Wege erhält man die Salicylsäure, indem man Natrium in Phenol einträgt und Kohlensäureanhydrid einleitet:



Die Salicylsäure krystallisiert in großen vierseitigen Säulen, welche in kaltem Wasser wenig, in heißem leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 156°, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen, zerfällt aber schon beim raschen Erhitzen auf 220° in Kohlensäureanhydrid und Phenol. Von Ferrichlorid wird sie tief blauviolett gefärbt.

Das ätherische Öl von *Gaultheria procumbens* (Wintergreenöl) besteht aus dem Methyläther dieser Säure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{CO}(\text{OCH}_3)$.

Die Salicylsäure wirkt bereits in geringer Menge fäulniswidrig und wird deshalb zum Konservieren und in der Medizin angewendet, namentlich als Ersatzmittel der Karbolsäure.

m-Oxybenzoesäure, gewöhnlich schlechtweg Oxybenzoesäure genannt, bildet farblose Tafeln oder Warzen, die in Wasser schwer löslich sind und bei 200° schmelzen. Sie läßt sich fast ohne Zersetzung destillieren, von Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt.

p-Oxybenzoesäure entsteht aus Kohlensäureanhydrid und Kaliumphenolat bei 220°, sowie Salicylsäure aus Kohlensäureanhydrid und Natriumphenolat und beim Schmelzen vieler Harze (Benzoe, Aloe, Drachenblut) mit Kaliumhydroxyd. Sie bildet farblose Prismen, ist in Wasser leichter löslich als die beiden Isomeren, schmilzt bei 210° unter teilweiser Zersetzung in Phenol und Kohlensäureanhydrid. Mit Ferrichlorid gibt sie einen gelben Niederschlag.

Anisalkohol, $1.4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}_2(\text{OH})$, durch Kochen von Anisaldehyd mit Ätzkali erhalten, krystallisiert in Prismen, schmilzt bei 25° und siedet bei 258°.

Anisaldehyd, $1.4\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{COH}$, durch Erhitzen von Anis- oder Fenchelöl mit verdünnter Salpetersäure erhalten, ist ein aromatisch riechendes Öl, das bei 250° siedet.

Anissäure, Methyl-p-Oxybenzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{COOH}$, bildet sich beim Behandeln von Anisaldehyd oder Anisöl mit Kaliumchromat und Schwefelsäure. In Wasser löst sie sich schwer, in Alkohol leicht und krystallisiert in Blättchen, die bei 184° schmelzen und unverändert sublimieren.

b) Dioxybenzoesäuren. Von den sechs möglichen Dioxybenzoesäuren, $C_6H_3(OH)_2 \cdot COOH$, sind fünf bekannt. Von diesen erwähnen wir nur die

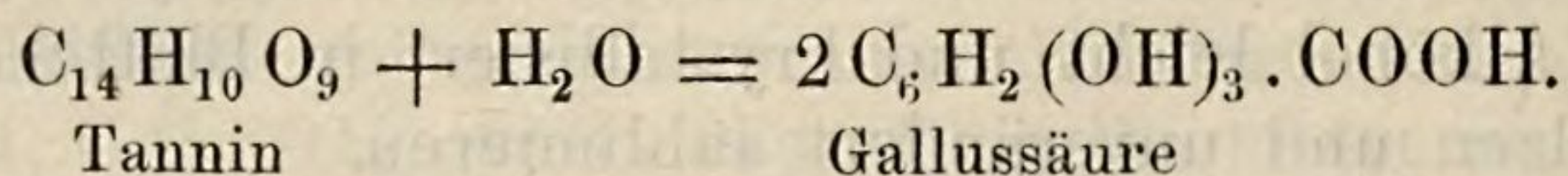
Protokatechusäure, $C_6H_3 \begin{Bmatrix} COOH & 1 \\ (OH)_2 & 3.4 \end{Bmatrix}$. Die Säure entsteht auf mannigfache Weise, zumeist bei dem Zusammenschmelzen von Jodparaoxybenzoesäure, Katechin, Chinasäure und vielen Harzen, wie *Asa foetida*, Kino u. s. w. mit Kaliumhydroxyd. Sie krystallisiert in Nadeln oder Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich, schmilzt bei 200° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in Brenzkatechin und Kohlensäureanhydrid.

Vanillinsäure, **Methylprotokatechusäure**, $C_6H_3 \begin{Bmatrix} COOH & 1 \\ O \cdot CH_3 & 3 \\ OH & 4 \end{Bmatrix}$, entsteht durch Oxydation ihres Aldehydes, des Vanillins.

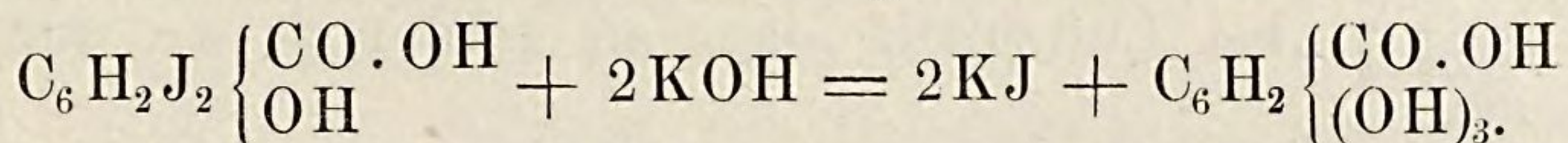
Vanillin, Methylprotokatechualdehyd, $C_6H_3 \begin{Bmatrix} COH & 1 \\ O \cdot CH_3 & 3 \\ OH & 4 \end{Bmatrix}$ ist in der Vanille (gegen 2 Proz.) enthalten und ist die Ursache des lieblichen Geruchs derselben. Durch Äther kann es den Vanilleschoten entzogen werden. Künstlich wird es aus einem Glykosid, dem in dem Kambialsaft der Nadelhölzer enthaltenen Koniferin, $C_6H_3 \begin{Bmatrix} C_3H_4(OH) \\ O \cdot CH_3 \\ O \cdot C_6H_{11}O_5 \end{Bmatrix}$, dargestellt, indem man dasselbe mit Kaliumchromat oxydiert. Das Vanillin krystallisiert in farblosen Nadeln von bekanntem, angenehmem Geruch, schmilzt bei 80° und sublimiert bei 150° . Von schmelzendem Kaliumhydroxyd wird es in Protokatechusäure verwandelt.

c) Trioxybenzoesäuren. Von den Trioxybenzoesäuren, $C_6H_2 \begin{Bmatrix} CO \cdot OH \\ (OH)_3 \end{Bmatrix}$, sind zwei bekannt, von denen nur die eine, die Gallussäure, wichtig ist.

Gallussäure, $H \cdot C_7H_5O_5 = C_6H_2 \begin{Bmatrix} COOH & 1 \\ (OH)_3 & 2.3.4 \end{Bmatrix}$. Sie ist fertig gebildet in den Galläpfeln, im Dividivi, im Sumach und in anderen Pflanzen enthalten. Ferner bildet sie in Verbindung mit Traubenzucker als Glykosid verschiedene Gerbsäuren. Sie wird durch Kochen von Tannin mit verdünnten Säuren dargestellt, wobei dasselbe unter Wasseraufnahme in Gallussäure übergeht:



Sie bildet sich ferner, wenn man Dijodsalicylsäure, welche beim Kochen von Salicylsäure mit alkoholischer Jodlösung entsteht, mit konzentrierter Kaliumlauge kocht:



Die Gallussäure bildet farblose, seideglänzende Nadeln, die in Wasser schwierig, in Alkohol leicht löslich sind. Sie färbt Ferrisalze dunkelblau und fällt Leim nicht. (Unterschied von Tannin.) Beim Erhitzen zerfällt sie in Trioxybenzol (Pyrogallussäure) und Kohlensäureanhydrid (S. 141). Gold- und Silbersalze werden von Gallussäure reduziert, weshalb sie in der Photographie Anwendung findet.

Tannin, Gerbsäure, Digallussäure, $\text{H} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_9 = \text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO} \text{ — — — } \text{O} \\ (\text{OH})_3 \quad (\text{HO})_2 \\ \quad \quad \text{HO} \cdot \text{OC} \end{array} \right\} \text{H}_2\text{C}_6$, findet sich in der Eichenrinde,

besonders reichlich aber in den gewöhnlichen und den chinesischen Galläpfeln, in den Knoppeln und im Sumach¹⁾. Man erhält es aus den Galläpfeln, indem man dieselben gepulvert in einen sogenannten Verdrängungsapparat (einen länglichen verschließbaren Trichter, der unten mit etwas Baumwolle verstopft ist) bringt und wasserhaltigen Äther langsam durchfließen läßt. Das Wasser löst das Tannin, der Äther andere Substanzen; beide Lösungen trennen sich beim ruhigen Stehen, und die untere wässrige liefert das Tannin beim Verdampfen im Wasserbade als eine schwach gelblich gefärbte, zu einem feinen Pulver zerreibliche Masse, von stark adstringierendem (zusammenziehenden), aber nicht bitterem Geschmack.

Das Tannin ist in Wasser und Alkohol leicht, in Äther fast nicht löslich. Mit Ferrisalzen gibt es einen schwarzblauen Niederschlag von Ferritannat und in beträchtlicher Verdünnung der Lösung des Ferrisalzes noch eine violette Färbung, während es auf die Ferrosalze nicht einwirkt. Hieraus erklärt sich der Umstand, daß die gewöhnliche schwarze Tinte, die man durch Mengen eines Galläpfelauszuges mit einer Lösung von Ferrosulfat erhält, in Berührung mit Luft an Schwärze zunimmt. Das Tannin fällt ferner Brechweinstein, beinahe alle Alkaloide, Eiweißkörper und Leim. Legt man ein Stückchen Haut oder Blase in

¹⁾ Galläpfel (gewöhnliche) sind Auswüchse an den Blattstielen von *Quercus infectoria*, veranlaßt durch das Einlegen von Eiern der Gallwespe (Cynips); chinesische Galläpfel entstehen durch den Stich einer Blattlaus auf eine Rhusart; Knoppeln sind Auswüchse infolge des Stiches einer Art Gallwespe in die jungen Kelche der Eicheln; Sumach oder Schmack besteht aus den gemahlenen Blättern verschiedener Rhusarten.

eine Tanninlösung, so wird alles Tannin von derselben aufgenommen und diese wird dadurch biegsam und haltbar, sie wird zu Leder (Gerberei). Bei Luftabschluß hält sich eine wässrige Lösung des Tannins gut, bei Luftzutritt dagegen schimmelt sie und zersetzt sich.

Das Tannin dient wegen seiner adstringierenden Eigenschaften innerlich und äußerlich als Arzneimittel; in Form gerbstoffhaltiger Rohstoffe benutzt man es ferner zum Grau- und Schwarzfärben der Zeuge, zum Gerben der Häute und zur Bereitung der Tinte¹⁾.

Die Salze des Tannins, die Tannate, sind nur schwer rein zu erhalten; die der Alkalimetalle sind in Wasser löslich und zersetzen sich in wässriger Lösung an der Luft.

Außer dem Tannin pflegt man noch, nach den Pflanzen, in welchen sie vorkommen, zu unterscheiden: Kino-, Katechu-, Kaffee-, Chinagerbsäure u. s. w., welche jedoch weniger genau untersucht sind.

2. Kohlenwasserstoffe, C_8H_{10} (Xylole).

§. 76. Man kennt alle vier nach der Theorie denkbaren Isomeren, welche mit dem Benzol und Toluol die größte Ähnlichkeit haben und zahlreiche Chlor-, Oxy-, Nitro- und Amidoderivate liefern.

Wird die Methylgruppe des Äthylbenzols in Karboxyl verwandelt, so entsteht die Alphatoluy- oder Phenyllessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2(COOH)$, welche aber nicht aus Äthylbenzol, sondern nur aus Benzylcyanid, $C_6H_5 \cdot CH(CN)$, beim Kochen mit Kaliumhydroxyd dargestellt werden kann.

Wird aber die Oxydation mittels verdünnter Salpetersäure bei der Methylgruppe der drei Dimethylbenzole vorgenommen, so erhält man die Ortho-, Meta- und Paratoluylsäure, $C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot OH \\ CH_3 \end{cases}$, welche farblose Nadeln bilden und bei der Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure ihr zweites Methyl in Karboxyl verwandeln, wodurch drei isomere Dikarbonsäuren, die dihydrischen Phtalsäuren, $C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot OH \\ CO \cdot OH \end{cases}$, entstehen.

1. **Phtalsäure**, o-Phtalsäure, wird durch Oxydation des Naphtalins mittels Braunstein und Schwefelsäure dargestellt.

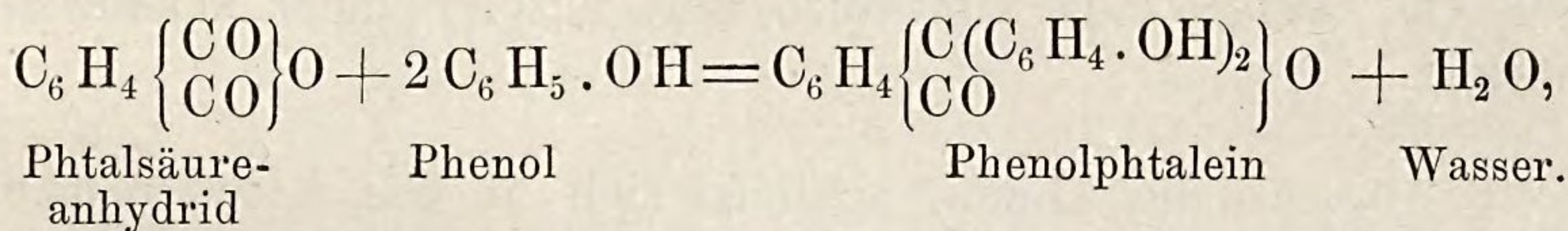
¹⁾ Um Tinte darzustellen, übergießt man 6 Tle. gepulverte Galläpfel, 4 Tle. Eisenvitriol und 4 Tle. arabisches Gummi mit 50 Tln. kochendem Wasser und 50 Tln. gewöhnlichem Essig und läßt das Ganze unter öfterem Umrühren etwa acht Tage stehen. Ein Zusatz von einigen Tropfen Kreosot verhindert die Schimmelbildung.

Sie bildet glänzende Blättchen, löst sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther, schmilzt bei 183° und zerfällt bei weiterem Erhitzen in ihr Anhydrid und Wasser. Ihre nahen Beziehungen zur Benzoesäure erhellen daraus, daß sie wie diese beim Erhitzen mit Natronkalk Benzol liefert und daß sie durch Jodwasserstoffsäure in Benzoesäure umgewandelt werden kann.

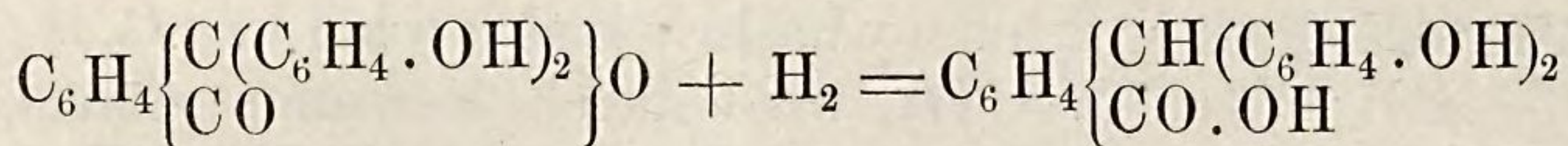
2. **m-Phtalsäure**, Isophtalsäure, entsteht durch Oxydation des im Steinkohlenteer enthaltenen m-Xylols mittels Kaliumchromat und Schwefelsäure und bildet lange Nadeln, welche bei 300° schmelzen.

3. **p-Phtalsäure**, Terephtalsäure, wird durch Oxydation des p-Xylols sowie des Terpentinöls mittels Kaliumchromat und Schwefelsäure als weißes krystallinisches Pulver erhalten.

§. 77. **Phtaleine**. Erwärmt man Phtalsäureanhydrid und Phenole am besten in Gegenwart wasserentziehender Mittel, wie Schwefelsäure, so vereinigen sie sich unter Wasseraustritt zu den Phtaleinen:



Die Phtaleine besitzen noch die Hydroxylgruppen der Phenole und zeigen deshalb zugleich die Eigenschaften der Phenole und Ketone. Sie lösen sich in Alkalien mit prachtvoller Farbe, werden jedoch in dieser Lösung durch Zinkstaub unter Aufnahme von Wasserstoff in die farblosen Phtaline verwandelt:



Phenolphtalein, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, in der oben angegebenen Weise erhalten, ist ein gelblichweißes Pulver, das sich in Wasser und Säuren farblos, in Alkalien mit prachtvollroter Farbe löst. Starke Säuren, aber nicht Kohlensäureanhydrid, entfärben diese Lösung vollständig, weshalb es als Indikator in der Alkalimetrie dient.

Resorcinphtalein, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, gibt sehr leicht die Elemente von Wasser ab und geht in ein Anhydrid, Fluoreszein genannt, über. Dasselbe bildet dunkelrote Krystallkörner, die in Wasser fast unlöslich, in Alkalien aber leicht löslich sind. Die konzentrierte Lösung ist dunkelrot ohne Fluoreszenz, die verdünnte gelb mit grüner Fluoreszenz. Durch Behandeln mit Brom wird es in Eosin, Tetrabromfluorescein, $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5$, verwandelt, das sich aus verdünntem Alkohol in fleischfarbigen

Krystallen absetzt. Seine alkoholische Lösung fluoresziert nicht, aber geringe Mengen von Alkalien rufen sofort eine prachtvolle gelbgrüne Fluoreszenz hervor. Es ist eine starke dihydrische Säure, deren Kaliumsalz, $K_2C_{20}H_6Br_4O_5$, rote grünschimmernde Krystalle bildet und sich mit prachtvoll tief morgenroter Farbe auflöst (wasserlösliches Eosin). Es dient statt der Kochenille in der Färberei und zur Darstellung roter Tinte.

Pyrogallolphtalein, Gallein, $C_{20}H_{14}O_8$, ist ein braunrotes Pulver, das sich in Alkalien mit blauer, in Ammoniak mit violetter Farbe löst.

3. Kohlenwasserstoffe, C_9H_{12} (Kumole).

§. 78. Von den nach der Theorie denkbaren Isomeren sind sechs bekannt, welche sämtlich farblose Flüssigkeiten sind, deren Siedepunkt zwischen 151 und 165° liegen. Mehrere derselben sind Gemengteile des Steinkohlenteeröls. Von den ihnen entsprechenden Säuren ist am wichtigsten die Hydrozimsäure, $C_9H_{10}O_2$, welche aus Zimsäure und naszierendem Wasserstoff entsteht.

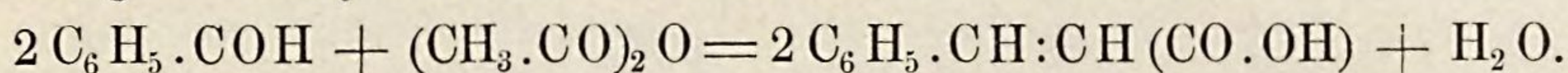
§. 79. An die Kumole schließt sich an das Allylbenzol, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, welches zu dem Kumol oder Isopropylbenzol in derselben Beziehung steht wie das Allyl zum Propyl. Das Allylbenzol wird durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Zimtalkohol oder von Allylbromid auf Benzol und Zink als eine angenehm riechende Flüssigkeit erhalten.

Zimtalkohol, Phenylallylalkohol, $C_9H_9.OH = C_6H_5.CH:CH(CH_2.OH)$, wird durch Verseifen seines Zimsäureäthers, des Styracins (s. unten) mit Ätzkali erhalten. Er krystallisiert in weißen Nadeln von hyazinthartigem Geruch, schmilzt bei 33° und siedet bei 250° .

§. 80. **Zimtaldehyd**, $C_9H_8O = C_6H_5.CH:CH.CO.H$, ist der Hauptbestandteil des Zimt- und Cassiaöles und wird durch Oxydation seines Alkoholes oder durch Erhitzen von Bittermandelöl, Aldehyd und Salzsäure erhalten. Es ist ein farbloses Öl von starkem Zimtgeruch, siedet bei 220° und verbindet sich mit saurem Natriumsulfit. An der Luft oxydiert es sich zu Zimsäure.

Zimsäure, Phenylacrylsäure, $H.C_9H_7O_2 = C_6H_5.CH:CH(CO.OH)$, findet sich im Storax, im Peru- und Tolubalsam und in einigen Harzen (Benzoeharz) und wird am

besten durch Kochen des Storax mit Natriumlauge und Zersetzung des erhaltenen Natriumsalzes mit Salzsäure gewonnen. Künstlich erhält man sie durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat:



Die Säure wird von heißem Wasser und von Alkohol reichlich aufgelöst und krystallisiert daraus in Nadeln, schmilzt bei 133° und siedet bei 290° . Mit Kalk erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid und Styrol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$, eine bei 146° siedende Flüssigkeit. Mit Ätzkali geschmolzen, zersetzt sie sich in Benzoessäure und Essigsäure. Sie dient zur Gewinnung des künstlichen Indigos.

Zimtsäurebenzyläther, Cinnamein, $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$, findet sich im Peru- und Tolubalsam. Er krystallisiert in glänzenden Prismen von angenehmem Geruch, welche bei 39° schmelzen.

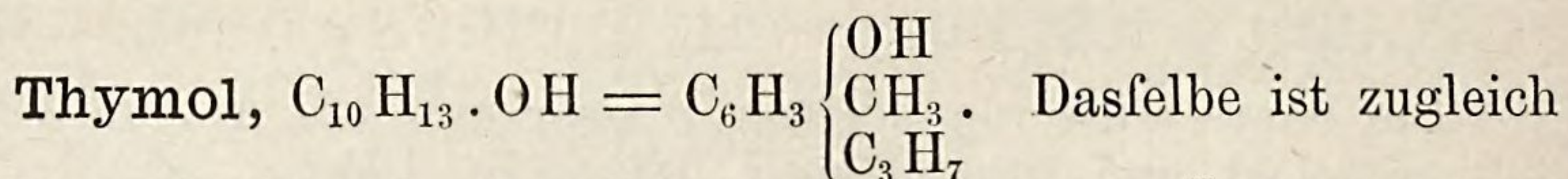
Zimtsäurezimmtäther, Styracin, $(\text{C}_9\text{H}_9)\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2$, ist ein Hauptbestandteil des Storax und bildet farblose Nadeln, welche bei 44° schmelzen.

Kumarsäure, Orthoxyzimsäure, $\text{H}\cdot\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3$
 $= \text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH} \end{Bmatrix}$, wird aus ihrem Anhydrid, dem Kumarin, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{O} \\ \text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO} \end{Bmatrix}$, durch Kochen mit Kaliumlauge gewonnen und bildet farblose, lösliche Krystalle, die bei 208° schmelzen. Durch Erhitzen mit Kaliumhydroxyd zerfällt sie in Salicylsäure und Essigsäure. Das Kumarin ist der aromatische Bestandteil der Tonkabohnen, des Waldmeisters und anderer Pflanzen, denen es durch Alkohol entzogen werden kann. Synthetisch erhält man es auch durch Erhitzen von Natriumsalicylaldehyd mit Essigsäureanhydrid. Es bildet glänzende, nach Waldmeister riechende Krystalle, die in Wasser fast unlöslich sind. Es schmilzt bei 67° und siedet bei 290° . Von naszierendem Wasserstoff wird es unter gleichzeitiger Wasserstoffaufnahme in Melilotsäure, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH} \end{Bmatrix}$, umgewandelt.

4. Kohlenwasserstoffe, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (Cymole).

§. 81. Von den 22 theoretisch möglichen Kohlenwasserstoffen $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ sind 13 bekannt. Von diesen erwähnen wir nur das Durol oder Tetramethylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4$, welches der einzige bei Lufttemperatur feste Benzolkohlenwasserstoff ist, und das zuerst Cymol genannte Methylpropylbenzol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{Bmatrix}$, welches in dem Römisch-Kümmelöl mit Kuminol ge-

mengt vorkommt und auch beim Erhitzen von Kampfer mit wasserentziehenden Substanzen erhalten wird. Von letzterem, welches eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit ist, die bei 175° siedet, leitet sich ein Phenol ab, das

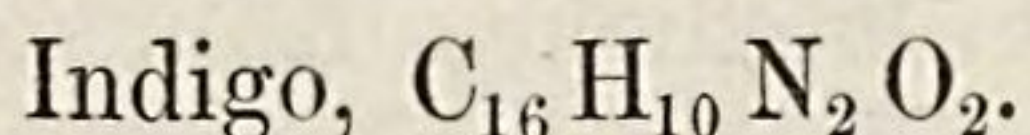
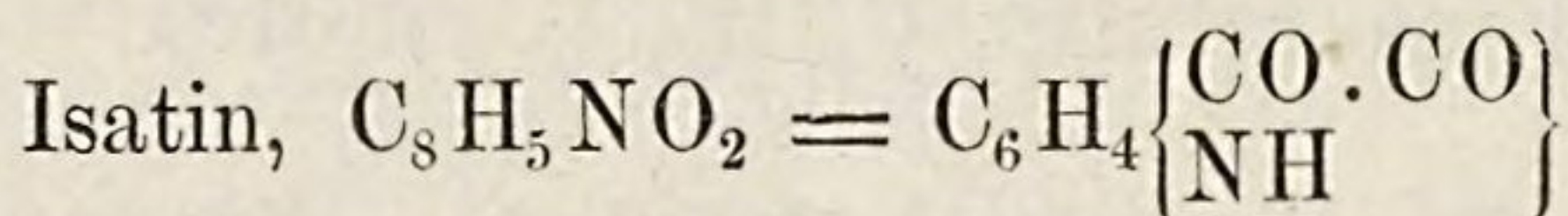
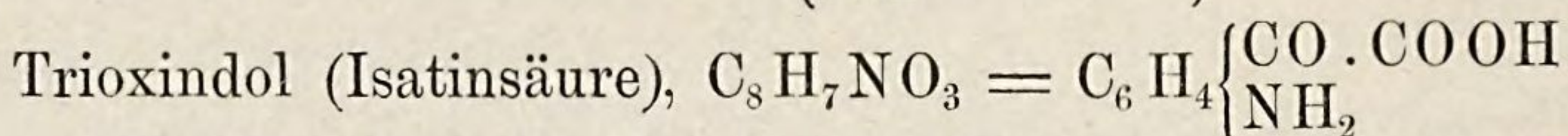
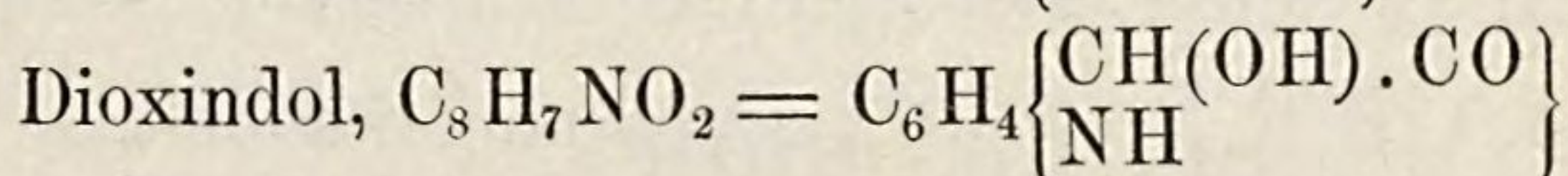
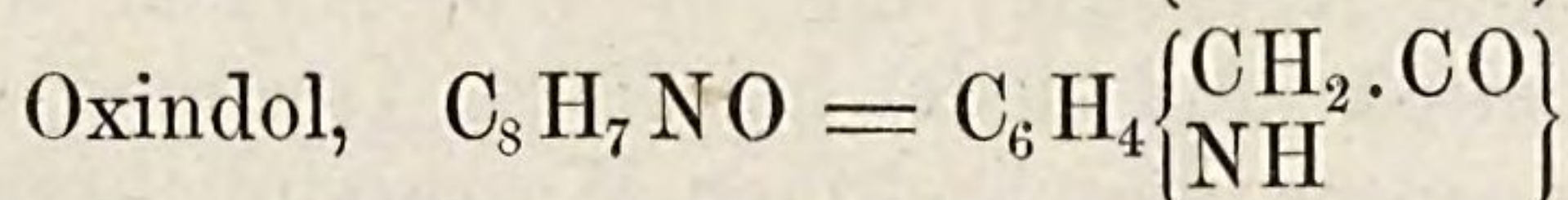
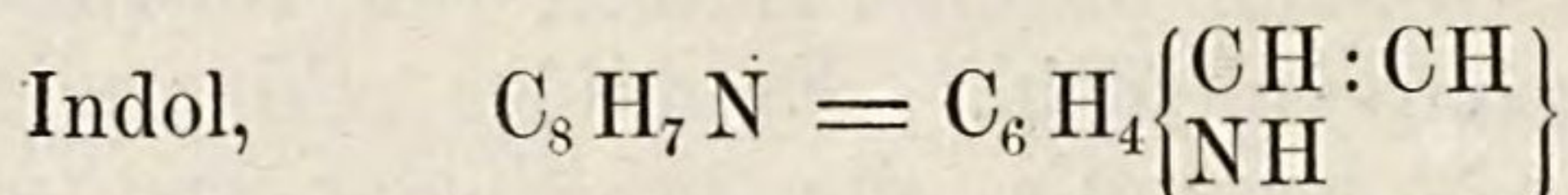


mit Cymol im Thymianöl und anderen ätherischen Ölen enthalten, krystallisiert in großen, nach Thymian riechenden Krystallen, welche fäulniswidrig wirken und in Wasser wenig löslich sind, schmilzt bei 44° und siedet bei 230°.

§. 82. Die drei von dem Benzol sich herleitenden Tetrakarbonsäuren, $C_6H_2(COOH)_4$, Pyromellithsäure, Prehnitsäure und Mellophansäure werden aus der Mellithsäure, $C_6(COOH)_6$, dargestellt. Letztere wird aus dem in den Braunkohlen vorkommenden Mineral Honigstein oder Mellith gewonnen und bildet feine seideglänzende Nadeln, welche beim Erhitzen mit Kalk in Benzol und Kohlensäureanhydrid zerfallen. Dafs der Mellith, honigsteinsaures Aluminium, als direktes Oxydationsprodukt der Braunkohle anzusehen ist, dafür spricht die Beobachtung, dafs die amorphe Kohle durch Erhitzen mit Kaliummanganat in alkalischer Lösung Mellithsäure liefert.

5. Indigogruppe.

§. 83. Die wichtigsten Verbindungen der Indigogruppe sind:



Das Indol bildet das Schlufsglied dieser Reihe von Verbindungen, die vom Indigo abgeleitet und aus ihm dargestellt werden können, es ist die Muttersubstanz derselben.

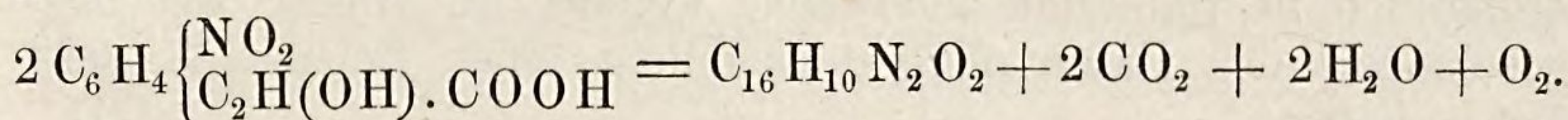
Indigo. Der unter dem Namen Indigo in den Handel kommende wichtige Farbstoff wird aus verschiedenen Pflanzen,

namentlich Indigoferaarten, gewonnen. Dieselben enthalten Indican, $C_{52}H_{12}N_2O_{34}$, ein Glykosid, das durch eine Art von Gärungsprozess in Indigweiß, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, und Traubenzucker übergeführt wird. Die Pflanzen werden mit Wasser übergossen einige Zeit stehen gelassen; es tritt Gärung ein, und man erhält eine gelbe Lösung, welche durch Peitschen und Schlagen in möglichst innige Berührung mit Luft gebracht wird, wobei sich das Indigweiß zu Indigblau oxydiert, welches sich unlöslich absetzt. Nach dem Auswaschen und Auskochen mit Wasser wird es gepresst, geformt und getrocknet. Der so gewonnene Indigo enthält im Mittel 40 bis 50 Proz. Indigblau und bildet eine tiefblaue, kupferartig glänzende, in Wasser unlösliche Masse.

Indigblau oder Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Man erhält diese Verbindung durch vorsichtige Sublimation des käuflichen Indigos oder durch Oxydation des Indigweißes (siehe unten). Das durch Sublimation erhaltene Indigblau bildet kleine kupferglänzende Krystallblättchen, das auf nassem Wege erhaltene ein dunkelblaues, amorphes Pulver. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien. In Gegenwart reduzierender Substanzen löst sich Indigo sowie Indigblau in alkalischen Flüssigkeiten auf; diese Lösung ist farblos und enthält Indigweiß (siehe unten).

In neuester Zeit wird Indigblau aus der Zimtsäure künstlich hergestellt, indem man dieselbe mittels Salpetersäure nitriert, wobei zwei Isomere, die Ortho- und die Paranitrozimtsäure, entstehen. Von diesen ist nur die erste zur Synthese des Indigos brauchbar. Sie wird an unterchlorige Säure gebunden und die entstehende Orthonitrophenylchlormilchsäure, $C_6H_4 \begin{Bmatrix} NO_2 \\ C_2H_2Cl(OH).COOH \end{Bmatrix}$, durch Kochen mit Alkalien in

Salzsäure und Orthonitrophenyloxakrylsäure $C_6H_4 \begin{Bmatrix} NO_2 \\ C_2H(OH).COOH \end{Bmatrix}$ gespalten. Letztere liefert beim Erhitzen auf 110° das Indigblau:



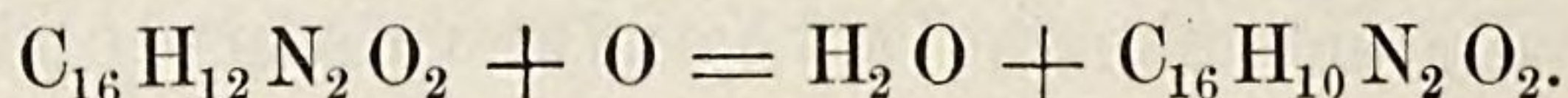
Indigosulfonsäuren. Indigo oder Indigblau löst sich in konzentrierter, namentlich rauchender Schwefelsäure mit schön blauer Farbe auf und bildet zwei eigentümliche Säuren, nämlich die Indigomonosulfonsäure (Phönizinschwefelsäure), $C_{16}H_9(SO_3H)N_2O_2$, und die Indigodisulfonsäure (Indigoschwefelsäure), $C_{16}H_8(SO_3H)_2N_2O_2$.

Erwärmt man Indigo mit etwa 5 Tln. Schwefelsäure längere Zeit auf 50° , so löst sich dieses darin zu einer dunkelpurpurroten Flüssigkeit, aus welcher durch Wasser Indigomonosulfonsäure

als blauer Körper gefällt wird, welcher unlöslich in säurehaltigem Wasser, dagegen löslich in reinem Wasser ist und mit den Alkalien rote Verbindungen liefert. Wendet man bei ähnlicher Behandlung mehr Schwefelsäure (etwa 15 Tle.) oder rauchende Schwefelsäure (etwa 8 Tle.) an, so erhält man nach dem Verdünnen mit Wasser nur eine geringe Menge Indigomonosulfonsäure, dagegen eine dunkelblaue Lösung, in welcher neben Schwefelsäure die Indigdisulfonsäure enthalten ist. Beim Sättigen des Gemenges mit Natriumkarbonat schlägt sich indigodisulfonsaures Natrium nieder, welches von der Natriumsulfat enthaltenden Flüssigkeit nicht aufgenommen wird, wohl aber in reinem Wasser sich mit blauer Farbe löst. Man verwendet die Säure als Indigkomposition, ebenso das Natriumsalz als Indigkarmin zum Blaufärben der Wolle und Seide u. s. w., letzteres auch zum Blauen der Wäsche (Neublau, Waschblau).

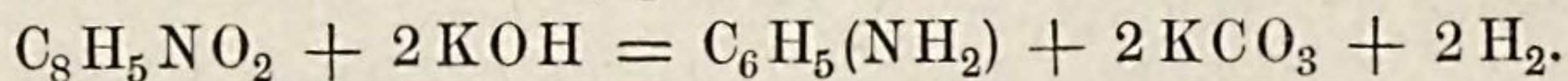
Indigweiß, $C_{16}H_{12}N_2O_2$. Um die Verbindung darzustellen, bringt man 1 Tl. feingepulverten Indigo mit 2 Tln. Eisenvitriol, 3 Tln. Ätzkalk und 500 Tln. lauwarmem Wasser zusammen, läßt das Ganze in einer verschlossenen Flasche 3 bis 4 Tage stehen und sondert die klare Flüssigkeit ab. Auf Zusatz von Salzsäure fällt das Indigweiß als flockiger Niederschlag, der bei Luftabschluß in einem indifferenten Gase getrocknet wird. Wie Eisenvitriol und Ätzkalk wirkt eine Mischung von Traubenzucker, Alkohol und Natriumlauge.

Das Indigweiß ist in Wasser unlöslich, aber löslich in Alkohol, Äther und Alkalien. Werden seine Lösungen der Luft ausgesetzt, so geht es durch Oxydation in Indigblau über:



Dieser Übergang des Indigweiß in Indigblau wird zum Färben der Zeuge benutzt. Dieselben werden in eine Lösung von durch Eisenvitriol und Kalk reduzierten Indigo (Indigküpe) getaucht und dann an die Luft gehängt, wobei das Indigweiß allmählich in Indigblau übergeht, welches in dieser Art ausgeschieden der Faser ohne Anwendung eines Beizmittels sehr fest anhaftet.

Isatin, $C_8H_5NO_2$, ist ein Oxydationsprodukt des Indigblaus und entsteht daraus durch Einwirkung von Salpetersäure oder Chromsäure. Es krystallisiert in großen gelben, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslichen Nadeln. Aus Isatin lassen sich verschiedene Umsetzungsprodukte erhalten, welche in naher Beziehung zu den aromatischen Verbindungen stehen. Mit Ätzkali destilliert, geht es in Anilin über:



Trioxindol oder Isatinsäure, $C_8H_7NO_3$. Erhitzt man die violette Lösung des Isatins in Kaliumlauge zum Kochen, so färbt sie sich gelb, indem unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser die Kaliumverbindung des Triox-

indols entsteht. Dioxindol, $C_8H_7NO_2$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Isatinlösung und bildet gelbe, ziemlich leicht lösliche Prismen. Oxindol, C_8H_7NO , aus Isatin durch Natriumamalgam in saurer Lösung erhalten, bildet farblose Nadeln, die bei 120° schmelzen, und ist unzersetzt flüchtig. Indol, C_8H_7N , entsteht, wenn man die Dämpfe von Oxindol über Zinkstaub leitet; es bildet sich auch beim Faulen von Eiweißstoffen und findet sich in kleiner Menge in den menschlichen Exkrementen. Es krystallisiert in Blättern von 52° Schmelzpunkt, ist in Wasser wenig löslich, leichter in Alkohol und Äther. Es ist flüchtig und wird durch Destillieren mit Wasserdämpfen von anderen Stoffen getrennt. Es besitzt einen eigentümlichen unangenehmen Geruch und ist eine schwache Basis.

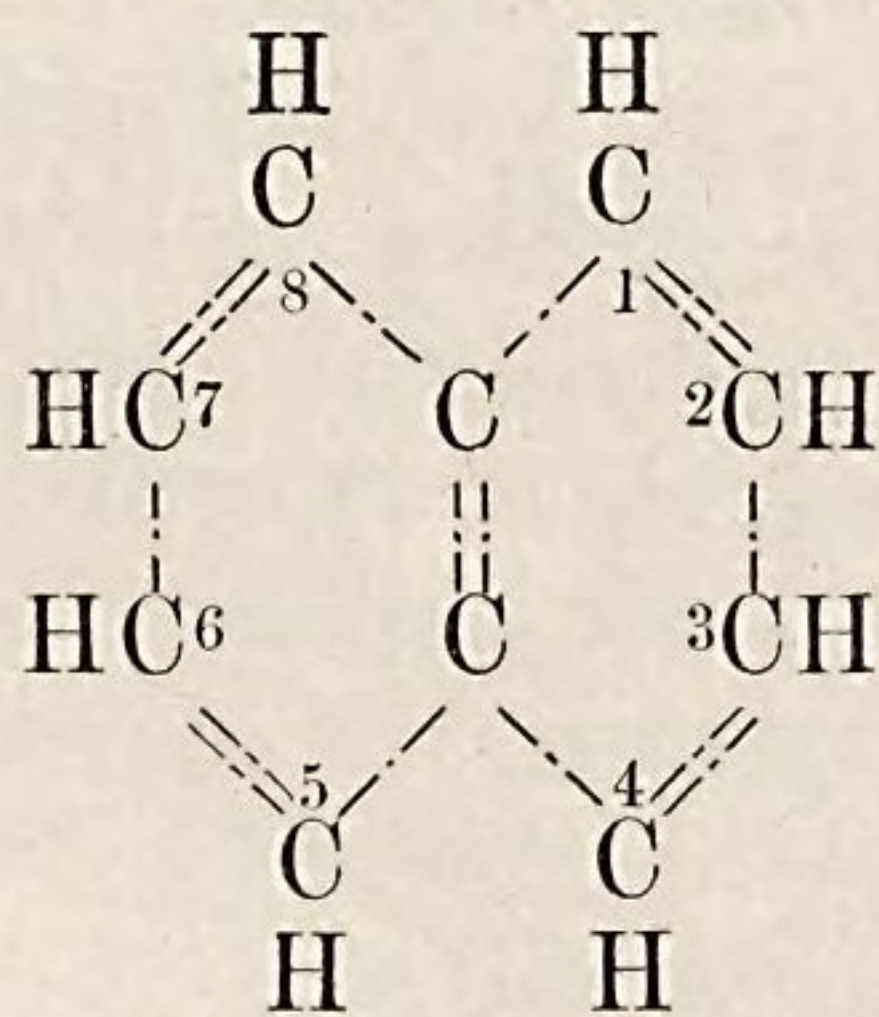
6. Naphtalingruppe.

§. 84. Die zu dieser Gruppe gehörigen Verbindungen enthalten zwei oder mehrere Benzolreste, die entweder durch Vermittelung anderer kohlenstoffhaltiger Reste vereinigt sind, wie in dem Anthracen, oder in denen, wie in dem Naphtalin, die Benzolgruppen so aneinander gelagert sind, daß ihnen zwei benachbarte und durch doppelte Bindung miteinander vereinigte Kohlenstoffatome gemeinsam sind.

§. 85. **Naphtalin**, $C_{10}H_8$, entsteht bei der trockenen Destillation organischer Körper und der Steinkohlen. Es findet sich in reichlicher Menge im schweren Steinkohlenteeröl und kann daraus durch fraktionierte Destillation erhalten werden.

Das Naphtalin bildet große weiße Krystallblätter von eigentümlichem Geruch und brennendem Geschmack. Es schmilzt bei 79° und siedet bei 218° , sublimiert aber schon bei viel niedrigerer Temperatur. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, aber leicht in heißem Alkohol und in Äther.

Unter der Einwirkung der verschiedenen chemischen Agentien liefert das Naphtalin eine große Menge von Derivaten, von denen viele den Benzolderivaten analog, ja Benzolderivate selbst sind. Nach diesen Reaktionen ist es als Benzol zu betrachten, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch die zweiwertige Gruppe C_4H_4 (Diacetylen) ersetzt sind, wie folgendes Schema zeigt:

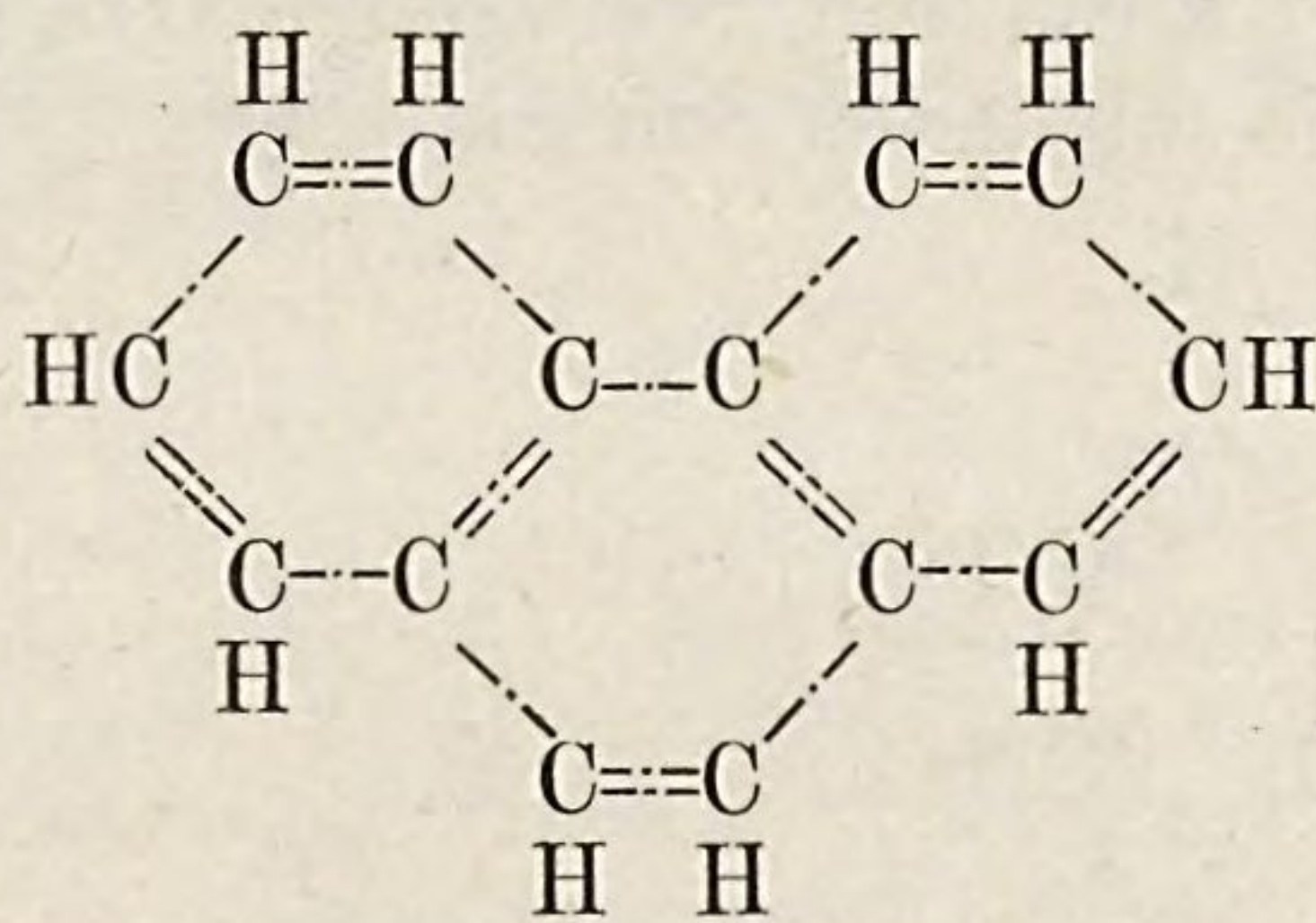


Naphtalin $C_{10}H_8$.

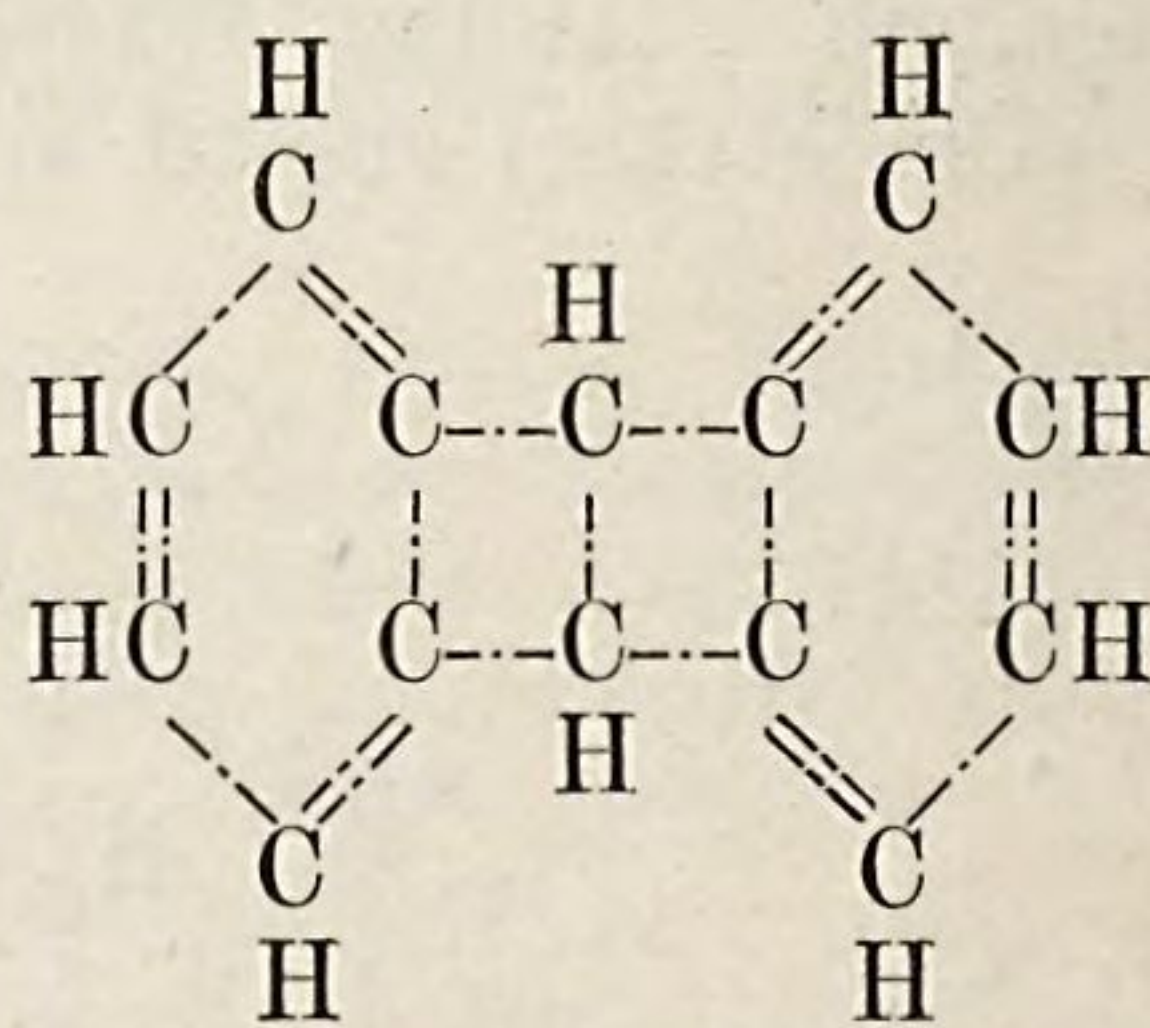
Bezeichnet man seine Wasserstoffatome der Reihe nach mit 1 bis 8, so nehmen je vier, nämlich 1, 4, 5, 8 und 2, 3, 6 und 7 zu den gemeinsamen Kohlenstoffatomen dieselbe Stellung ein. Durch Substitution müssen deshalb immer zwei verschiedene Verbindungen entstehen, welche man durch die Buchstaben α und β unterscheidet. Es ist daher klar, daß die Zahl der möglichen Derivate des Naphtalins und die Zahl der Isomeren noch größer sein muß, als bei den Benzolderivaten. Wir werden jedoch nur wenige dieser Verbindungen erwähnen.

Bei Einwirkung von Chlor auf Naphtalin kann der Wasserstoff allmählich Atom für Atom durch Chlor ersetzt werden, so daß als Endprodukt der Körper $C_{10}Cl_8$ entsteht. Durch Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Naphtalin entstehen Nitroderivate. Wenn man das α -Mononitronaphtalin, $C_{10}H_7(NO_2)$, mit reduzierenden Körpern behandelt, so erhält man das dem Anilin analoge α -Amidonaphtalin oder α -Naphtylamin, $C_{10}H_7(NH_2)$. Dasselbe krystallisiert in langen Nadeln und riecht eigentümlich unangenehm. Mit Oxydationsmitteln behandelt, gibt es ähnlich dem Anilin rote, violette, blaue und gelbe Farbstoffe, die indes, da ihnen Feuer und Glanz fehlen, keinen Eingang in der Färberei gefunden haben. Vermischt man eine heiße Lösung von salzsaurem α -Naphtylamin mit Kaliumnitrit, so erhält man orangerote Nadeln von Amidoazonaphtalin, $C_{20}H_{15}N_3$. Mit Naphtylamin erhitzt, gibt dieses Azodinaphtylamin, $C_{30}H_{21}N_3$, dessen salzsaures Salz unter dem Namen Naphtalinrot (Magdalarot) als Farbstoff geschätzt ist. Dinitronaphtol, $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$, wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtylamin in gelben Krystallen erhalten. Seine Natrium- und Calciumsalze finden als gelbe Farbstoffe (Naphtalingelb oder Martiusgelb) in der Färberei Anwendung.

§. 86. Phenanthren und Anthracen sind isomer und besitzen folgende Konstitution:



Phenanthren $C_{14}H_{10}$.



Anthracen $C_{14}H_{10}$.

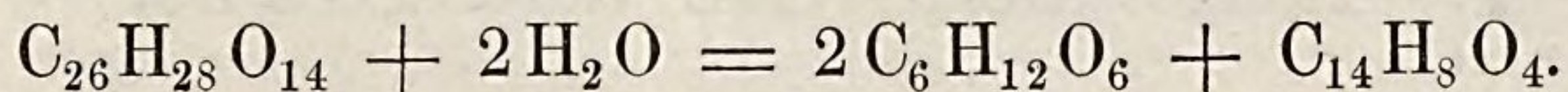
Anthracen, $C_{14}H_{10} = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH \diagdown \\ \diagdown CH \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4$, ist ein Bestandteil des Steinkohlenteers und geht bei der Destillation desselben lange nach dem Naphthalin, gemengt mit schwer flüchtigen Ölen, über, von welchen es durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wird. Künstlich erhält man es neben dem Kohlenwasserstoff: $C_{14}H_{14}$ (Dibenzyl), wenn man Benzylchlorid mit Wasser in verschlossenen Gefäßen auf 190° erhitzt:



Das Anthracen bildet weißse seideglänzende Krystallschuppen, schmilzt bei 213° und siedet über 360° . In Alkohol ist es schwer löslich, in Äther und Benzol löst es sich leicht. Es wird von Chlor und Brom unter Bildung von Substitutionsprodukten angegriffen. Durch Einwirkung der Salpetersäure entstehen daraus Nitroderivate und beim Kochen mit Salpetersäure geht es in **Oxyanthracen** oder

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C_6H_4$, über. Dasselbe bildet hellgelbe Blättchen, die bei 273° schmelzen und sublimierbar sind. Von Brom wird es in Dibromanthrachinon, $C_{14}H_6Br_2O_2$, und von Schwefelsäure in Anthrachinonschwefelsäure, $C_{14}H_7(SO_3.OH)O_2$ verwandelt; beide liefern beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd

Alizarin, Dioxyanthrachinon, $C_{14}H_8O_4 = C_{14}H_6(OH)_2O_2$. Diese Verbindung ist das wirksame, färbende Prinzip der Krappwurzel. Die frische Krappwurzel enthält kein Alizarin, wohl aber ein Glukosid, Ruberythrinsäure genannt, welches durch ein im Krapp enthaltenes Ferment, ebenso aber auch durch Kochen mit Säuren sich in Alizarin spaltet:



Jetzt wird es zum großen Teil aus Anthracen dargestellt, kann aber synthetisch auch durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin mit Schwefelsäure erhalten werden. Es krystallisiert mit 3 aq. in orangeroten Nadeln, wird bei 100° wasserfrei und sublimiert in höherer Temperatur in roten Nadeln. Es löst sich kaum in kaltem, wohl aber in kochendem Wasser, sowie in Alkohol und Äther. In Alkalien ist es mit Purpurfarbe löslich und Alaunlösung erzeugt in den alkalischen Auflösungen einen schönen roten Niederschlag (Krapplack). Mit Alaun gebeizte Zeuge werden durch Alizarin tief rot, mit Öl und Alaun gebeizte türkisrot, mit Ferrisalzen gebeizte violett gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Alizarin mit blutroter Färbung ohne Veränderung auf. Heiße verdünnte Salpetersäure

oxydiert das Alizarin zu Oxalsäure und Phtalsäure. Ausser dem Alizarin sind noch neuen Dioxyanthrachinone bekannt.

Neben Alizarin enthält die Krappwurzel noch Purpurin oder Trioxyanthrachinon, $C_{14}H_5(OH)_3O_2$, welches ebenfalls ein roter Farbstoff ist.

Alizarin und Purpurin werden mit Zinkstaub erhitzt zu Anthracen reduziert.

Das im Handel vorkommende Garancine ist ein mit Schwefelsäure behandelter Krapp, welcher bereits die freien Farbstoffe enthält. Ein Teil Garancine ersetzt 3 bis 4 Tle. Krapp.

§. 87. **Phenanthren**, $C_{14}H_{10} = \begin{array}{c} C_6H_4 \cdot CH \\ | \quad \quad \quad || \\ C_6H_4 \cdot CH \end{array}$, ist im Stein-

kohlenteer enthalten, bei dessen Verarbeitung es mit in das Rohanthracen gelangt. Zu seiner Isolierung dampft man den heißen alkoholischen Auszug deselben zur Krystallisation ein, wobei zunächst Anthracen, dann Phenanthren in farblosen, blau fluoreszierenden, bei 100° schmelzenden und bei 340° siedenden Blättchen auskrystallisiert. Es verhält sich dem Anthracen sehr ähnlich, nur liefert die dem Anthrachinon isomere und auf gleiche Weise wie dieses gewonnene Verbindung, kein Alizarin noch Purpurin.

Bei der Destillation des Steinkohlenteers gehen oberhalb 360° noch die im Teer in geringer Menge enthaltenen Kohlenwasserstoffe Pyren, $C_{16}H_{10}$ und Chrysen, $C_{18}H_{12}$, über. Reten, $C_{18}H_{18}$, ist in manchen Holzteerölen enthalten.

7. Ätherische Öle und Harze.

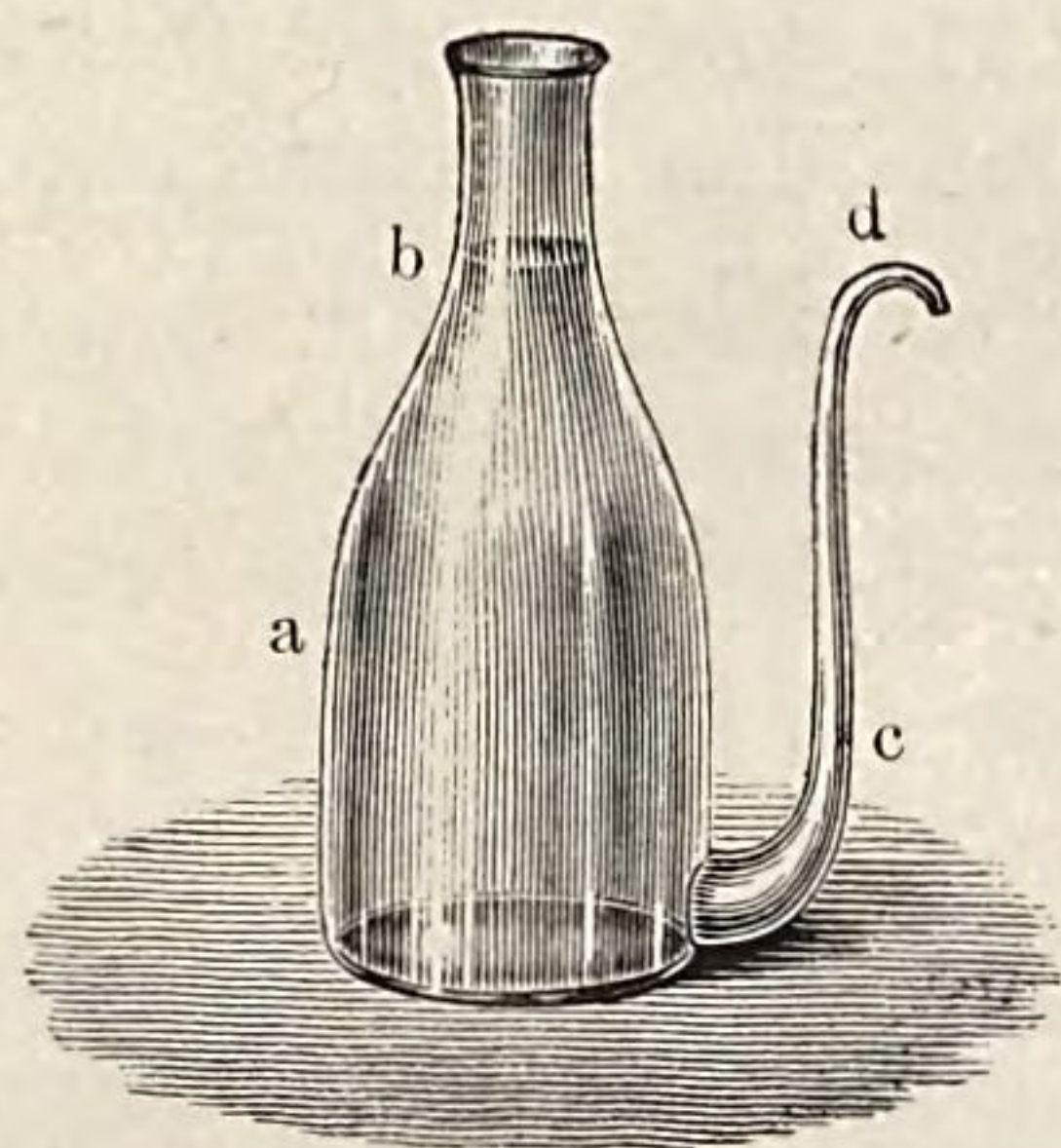
I. Ätherische Öle.

§. 88. Die ätherischen oder flüchtigen Öle kommen fast ausschließlich im Pflanzenreiche vor. Sie finden sich meistens in den Samen, Blüten, Stengeln und Blättern, seltener in den Wurzeln der Pflanzen und zwar stets nur in sehr geringer Menge. Einige derselben sind auch künstlich darstellbar.

Man gewinnt die ätherischen Öle in der Regel dadurch, daß man die ölreichen Pflanzenteile mit Wasser in Destillierblasen mit doppeltem Boden (um das Anbrennen zu verhindern) der Destillation unterwirft. Obgleich der Siedepunkt der ätherischen Öle ohne Ausnahme über 100° liegt, gehen sie doch mit den Wasserdämpfen über und kondensieren sich in dem Kühlapparat

zur milchigen Flüssigkeit. Das so erhaltene Destillat trennt sich in der Ruhe in zwei Schichten, wovon die untere aus ölhaltigem Wasser, die obere dagegen aus dem ätherischen Öle besteht. Zur Trennung derselben bedient man sich zweckmässig der sogenannten Florentiner Flasche, Fig. 28. Das Destillat fließt aus dem Kühler in die Flasche *a*, das Öl sammelt sich oben bei *b* an und das Wasser fließt beständig durch das Rohr *cd* ab. Sind die Pflanzenteile arm an ätherischen Ölen, so erhält man nur ölhaltiges Wasser, das man hierauf über neuen Mengen der die Öle liefernden Pflanzenteile wiederholt destillieren muß, um endlich eine deutliche Abscheidung zu erzielen, was man

Fig. 28.



Kohobieren nennt. Die ölhaltigen Wässer finden in der Medizin unter der Bezeichnung destillierte Wässer (*Aquae destillatae*) Anwendung.

Einige ätherische Öle (Zitronen-, Bergamott- und Pomeranzenöl) werden durch bloßes Auspressen der betreffenden Pflanzenteile gewonnen.

Die ätherischen Öle sind flüssige, flüchtige Körper, welche einen durchdringenden, lange haftenden, mehr oder weniger angenehmen Geruch und einen brennenden Geschmack besitzen.

Sie sind in Wasser nicht oder nur sehr wenig löslich, erteilen demselben aber ihren eigentümlichen Geruch und Geschmack; in Alkohol, Äther, Chloroform und fetten Ölen sind sie leicht löslich; sie sind ferner ein gutes Lösungsmittel für viele pflanzliche Stoffe. Papier und Zeuge machen sie vorübergehend durchscheinend. Sie sind brennbar und brennen meist schon ohne Docht, mit leuchtender, rußender Flamme. Bei längerem Stehen an der Luft nehmen die ätherischen Öle Sauerstoff auf, verändern ihren Geruch und verdicken sich dabei, indem sie in Harze übergehen (verharzen) oder sich in krystallisierbare Säuren verwandeln. Frisch und bei Abhaltung der Luft (in einem Strome von Kohlensäureanhydrid) destillierte, sowie alte verharzte Öle riechen entweder gar nicht oder ganz anders als gewöhnlich. Hieraus folgt, daß der Geruch der ätherischen Öle in einem Oxydationsprozess begründet ist.

Aus einigen ätherischen Ölen scheidet sich bei niedriger Temperatur ein fester krystallinischer Stoff aus. Man nennt denselben im allgemeinen Stearopten, den flüssig gebliebenen Teil Eläopten.

Wegen ihres hohen Preises sind die ätherischen Öle häufig Verfälschungen ausgesetzt. Die gewöhnlichsten sind die mit fetten

Ölen, mit Alkohol und mit anderen billigeren ätherischen Ölen (z. B. Terpentinöl). Man erkennt erstere an dem bleibenden Fettfleck, den sie auf Papier hervorbringen, Alkohol durch Fuchsin, das in ätherischen Ölen unlöslich, in Alkohol aber mit prachtvoll roter Farbe löslich ist, die wohlfeileren ätherischen Öle am Geruch oder besser an der trüben Flüssigkeit beim Schütteln des ätherischen Öles mit gleichen Teilen 80 proz. Alkohols.

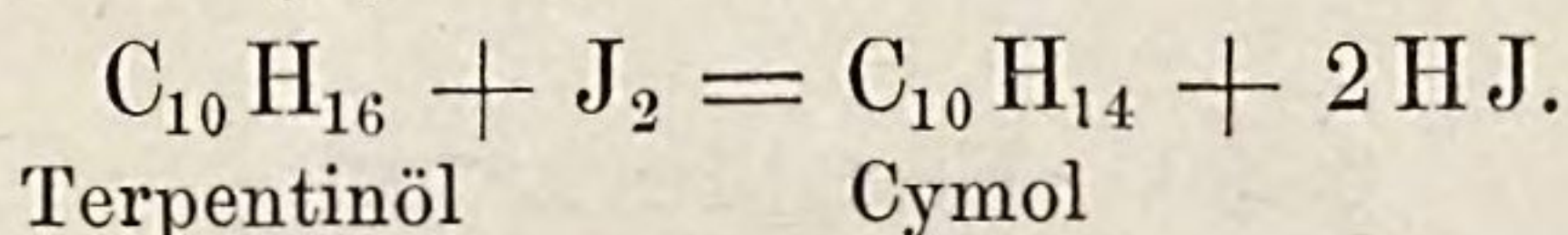
Die Mehrzahl der ätherischen Öle sind keine reinen chemischen Verbindungen, sondern Gemenge solcher und zwar meistens Gemenge von Kohlenwasserstoffen, Terpene genannt, mit sauerstoffhaltigen Verbindungen (Säuren, Aldehyde, Alkohole oder Kampferarten). Eine Anzahl der hierher gehörigen Körper, wie das Bittermandelöl (S. 142), Gaultheriaöl (S. 159), Anisöl (S. 159), Zimtöl (S. 164), Knoblauchöl (S. 91) und Senföl (S. 91), haben wir bereits im Zusammenhange mit den Verbindungen besprochen, zu welchen sie in nahen Beziehungen stehen.

§. 89. Terpene.

Die Terpene haben alle die gemeinsame Formel $C_{10}H_{16}$ und sind entweder isomer oder polymer. Sie zeigen in ihren chemischen Eigenschaften grofse Übereinstimmung, unterscheiden sich aber voneinander in ihren physikalischen Eigenschaften, wie im Siedepunkte, der zwischen 150 und 180° schwankt, im Volumgewichte, das von $0,85$ bis $0,88$ geht, und in der Wirkung auf das polarisierte Licht; auch im Geruch zeigen sie grofse Unterschiede.

Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, findet sich im Terpentin (s. d. bei den Harzen) vor. Es wird durch Destillation des Terpentins mit Wasser und Rektifikation des mit den Wasserdämpfen übergehenden Öls über Kalk und Calciumchlorid gewonnen. Das Terpentinöl ist eine farblose, dünnflüssige, unangenehm riechende Flüssigkeit, welche ein Volumgewicht von $0,86$ zeigt und bei 160° siedet. In Wasser löst es sich kaum auf, doch nimmt dieses seinen Geruch an, auch in wässerigem Alkohol ist es nur wenig löslich, leicht dagegen in absolutem Alkohol, in Äther, in fetten Ölen und in konzentrierter Essigsäure. Es löst viele in Wasser oder Alkohol unlösliche und schwer lösliche Stoffe, wie Schwefel, Phosphor, Fette, Harze, auf. Es brennt mit stark russender Flamme, wird aber 1 Thl. Terpentinöl mit 4 Thln. Alkohol gemengt, so brennt dieses Gemenge, Kamphin genannt, mit stark leuchtender, nicht russender Flamme. Das Terpentinöl absorbiert in Berührung mit Luft Sauerstoff, der die

Eigenschaften des Ozons annimmt und dann mit dem Öle in Verbindung tritt, indem sich harzige Produkte bilden; nebenbei entstehen Ameisensäure, Essigsäure und Kohlensäureanhydrid. Altes Terpentinöl reagiert daher stets sauer, wird aber durch Schütteln mit Natriumlauge und Destillieren mit Wasserdämpfen wieder rein gewonnen. Von Salpetersäure wird es heftig angegriffen; wird es in rauchende Salpetersäure gegossen, so tritt Entzündung ein; kocht man es längere Zeit mit mäßig konzentrierter Salpetersäure, so bilden sich zahlreiche Oxydationsprodukte, worunter fette Säuren, Toluylsäure und Terephthalsäure, $C_6H_4(COOH)_2$ (S. 162). Durch Destillieren mit Jod geht es in Methylpropylbenzol (Cymol) über:



Das Terpentinöl dient als Lösungsmittel für Harze, zur Bereitung von Lacken und Firnissen, als Verdünnungsmittel für Ölfarben und Firnisse und zum Ausbringen von Fett- und Harzflecken aus Kleidern¹⁾.

Das Terpentinöl des Handels ist ein Gemisch verschiedener isomerer Kohlenwasserstoffe, welches das Licht entweder nach links (deutsches, französisches und venetianisches) oder nach rechts (australisches) dreht. Die Kohlenwasserstoffe sind vierwertig und können sich mit zwei einwertigen Atomen oder Radikalen zu ungesättigten, mit vier zu gesättigten Verbindungen vereinigen. So vereinigen sie sich mit ein oder zwei Molekülen Chlorwasserstoff zu theils festen, theils flüssigen Verbindungen, die sich in ihrem optischen Verhalten gerade so verschieden zeigen, wie die ursprünglichen Kohlenwasserstoffe. Das krystallisierte Terpent in m o n o - h y d r o c h l o r i d (chlorwasserstoffsäures Terpentinöl), $C_{10}H_{16}\left\{\begin{smallmatrix} H \\ Cl \end{smallmatrix}\right.$, welches man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffsäuregas in frisch destilliertes Terpentinöl erhält, bildet glänzende Nadeln von kampferartigem Geruch, weshalb man es auch wohl künstlichen Kampfer nennt. Es besitzt daselbe Drehungsvermögen wie das Terpentinöl, aus welchem es dargestellt wurde. Leitet man es im Gaszustande über Kalk, so tritt die Salzsäure wieder aus und es destilliert nun ein Terpentinöl, welches optisch inaktiv ist. Auch mit Wasser gehen die erwähnten Kohlenwasserstoffe Verbindungen ein, namentlich in Gegenwart von Säuren. Lässt man z. B. eine Mischung von 8 Thn. Terpentinöl, 2 Thn. Salpetersäure und 1 Thl. Alkohol in flachen Gefäßen an der Luft stehen, so scheidet sich ein krystallisiertes Hydrat, $C_{10}H_{16}\left\{\begin{smallmatrix} H_2 \\ (OH)_2 \end{smallmatrix}\right. + aq.$, ab, das Terpin, Terpentinkampfer oder Terpentinölhydrat genannt wird. Daselbe bildet grofse, farblose, durchsichtige Krystalle, die sich in kochendem Wasser lösen und sich beim Erhitzen unter Verlust des Krystallwassers in eine weifse krystallinische Masse verwandeln. Überläßt man das vorher erwähnte Gemisch in einem hermetisch verschlossenen Gefäße während mehrerer Wochen sich selbst

¹⁾ Altes Terpentinöl, welches nicht in vollgefüllten Gläsern aufbewahrt wurde, eignet sich nicht zum Fleckenausmachen, da es auf den Zeugen Harzflecke zurückläßt.

und schüttelt die Masse während der ganzen Zeit, so bildet sich flüssiges Terpentimonohydrat, $C_{10}H_{16}\begin{Bmatrix} H \\ OH \end{Bmatrix}$.

Zu den Terpenen gehören noch folgende ätherische Öle: Zitronenöl, Bergamottöl, Pomeranzenöl (Orangenöl), Lavendelöl, Rosmarinöl, Wachholderöl, Templinöl (dem Terpentinöl sehr ähnlich).

Terpene sind ferner neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthalten in den ätherischen Ölen des Zimts, Anis, Kümmels, Fenchels, Gewürznelken, des schwarzen Pfeffers, Hopfens u. a. m.

§. 90. Kampferarten.

Die Terpene stehen in naher Beziehung zu den Kampferarten, welche eigentümliche sauerstoffhaltige Bestandteile ätherischer Öle sind und wahrscheinlich durch Oxydation derselben gebildet werden.

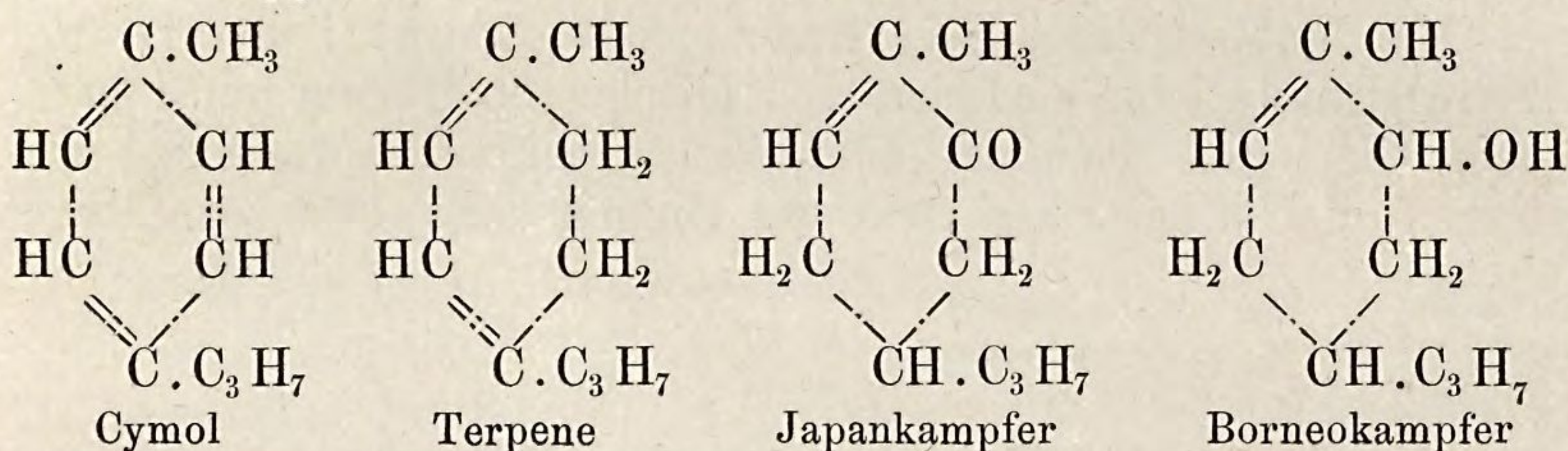
Kampfer, $C_{10}H_{16}O$. Der gewöhnliche Kampfer, den man auch Japankampfer nennt, findet sich im Holze von *Laurus camphora*, einem in China und Japan wachsenden Baume. Das Holz wird mit Wasser destilliert und der rohe Kampfer durch Sublimation gereinigt. Der Kampfer bildet eine weiße, durchscheinende, krystallinische, ziemlich weiche und zähe Masse, welche einen eigentümlichen durchdringenden Geruch und einen brennenden Geschmack besitzt, bei 175° schmilzt und bei 205° siedet. Er ist leichter als Wasser, wenig löslich darin, gerät, auf Wasser geworfen, in rotirende Bewegung, löst sich leicht in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen und dreht in alkoholischer Lösung das Licht nach rechts. Wegen seiner Zähigkeit läßt er sich nur schwierig pulvern, außer unter Zusatz von Alkohol. Der Kampfer brennt mit rufsender Flamme. Durch Natrium wird er in Borneokampfer, durch wasserentziehende Mittel, wie Phosphorsäureanhydrid, in Methylpropylbenzol (Cymol) und durch Jod in Cymophenol, $C_{14}H_{10}O$, übergeführt. Behandelt man ihn mit Salpetersäure, so liefert er Kampfersäure, $C_8H_4(COOH)_2$.

Man gebraucht den Kampfer in der Medizin, ferner als Mittel, um Motten, Milben u. dergl. aus Pelzwerk und Kleidern abzuhalten.

Andere Kampferarten von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$ finden sich im Lavendelöl, Rosmarinöl, Menthakampfer, $C_{10}H_{19}.OH$, im Pfefferminzöl u. s. w.

Borneokampfer, $C_{10}H_{18}O$, findet sich im Holze von *Dryobalanops Camphora*, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume, und wird wie der gewöhnliche Kampfer gewonnen, dem er auch in den meisten äusseren Eigenschaften gleicht. Er riecht pfefferähnlich, ist spröder als der gewöhnliche Kampfer, schmilzt bei 198° und siedet bei 212° . Er verhält sich in vielen Reaktionen wie ein einwertiger Alkohol; er geht mit Säuren z.B. ätherartige Verbindungen ein. Durch Einwirkung warmer Salpetersäure werden ihm 2 At. Wasserstoff entzogen und er geht in gewöhnlichen Kampfer über.

Die Konstitution der Terpene und Kampferarten ist noch nicht aufgeklärt, indess sind sie wahrscheinlich Wasserstoffadditionsprodukte des Cymols, welche dadurch entstehen, daß ein Teil der doppelten Kohlenstoffverbindungen in einfache übergehen:



II. Harze.

§. 91. Die Harze sind grösstenteils als Oxydationsprodukte der ätherischen Öle anzusehen; sie stehen jedoch in keiner einfachen Beziehung zu den Kohlenwasserstoffen, aus welchen sie entstanden sind, da bei der Oxydation ein Teil des Kohlenstoffs in Form von Kohlensäureanhydrid oder flüchtigen Säuren austritt. Sie fliessen, meist mit ätherischen Ölen verbunden, teils von selbst, teils durch an den Gewächsen gemachte Einschnitte aus, oder werden durch Auskochen der passend zerkleinerten Pflanzenteile mit Alkohol gewonnen.

Alle Harze sind sauerstoffhaltig, meistens amorph, von muscheligen Bruche und spröde, selten krystallisierbar. Einige sind geruchlos, andere haben einen aromatischen Geruch, der von beigemengtem ätherischem Öle herrührt. Sie lösen sich nicht in Wasser, meistens aber, namentlich beim Erwärmen, leicht in Alkohol, Äther, ätherischen und fetten Ölen. Unter kochendem Wasser werden sie weich und zähe, ohne eigentlich zu schmelzen. Bei höherer Temperatur schmelzen sie, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, zersetzen sie sich und verbrennen endlich mit leuchtender rufsender Flamme. Kein Harz läßt sich unverändert

destillieren. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd geben viele von ihnen Resorcin, Phloroglucin, Paraoxybenzoesäure und Protokatechusäure.

Die meisten Harze verhalten sich ihrem chemischen Charakter nach wie Säuren, sie verbinden sich mit den Alkalien zu Salzen, den sogenannten Harzseifen, deren Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Von den eigentlichen Seifen unterscheiden sich dieselben aber dadurch, daß sie bei dem Eindampfen ihrer Lösungen keine dicke leimartige Beschaffenheit annehmen und durch Zusatz von Kochsalz sich nicht abscheiden lassen.

Die natürlich vorkommenden Harze bestehen, abgesehen von ihrem etwaigen Gehalte an ätherischem Öl, meistens aus mehreren Harzen, welche sich bisweilen gar nicht oder schwer trennen lassen.

Man unterscheidet Hartharze oder eigentliche Harze, Weichharze oder Balsame, Gemische von Harzen und ätherischen Ölen, und Gummi- oder Schleimharze, Gemenge von Harzen und ätherischen Ölen mit Gummi oder Pflanzenschleim.

§. 92. Weichharze oder Balsame.

Terpentin. An fast allen zur Familie der Koniferen gehörigen Bäumen, den Tannen, Fichten, Lärchen etc. findet man kleinere oder größere perlschnurartig ineinander fließende Tropfen von einem durchscheinenden, hellgelben Harze, dem Terpentin. Durch Einschnitte, die man in die Bäume macht, erhält man ihn in reichlicher Menge. Je nach seiner Abstammung hat der Terpentin verschiedene Namen; der aus den Tannen und Fichten gewonnene ist trübe und sehr dickflüssig und heißt gemeiner Terpentin, die aus der Lärche (*Pinus Larix*) gewonnene Sorte ist klarer und dünnflüssiger und führt den Namen venetianischer Terpentin; eine noch feinere Qualität, welche von der amerikanischen Balsamfichte (*Abies balsamea*) her stammt, hat den Namen kanadischer Balsam bekommen. Der Terpentin ist als eine Auflösung von Fichtenharz in Terpentinöl anzusehen. Destilliert man den Terpentin mit Wasser, so geht das Terpentinöl über und es bleibt der sogenannte gekochte Terpentin zurück. Derselbe ist eine gelbe, leicht zerreibliche Masse von schwachem Geruch und stimmt mit dem an den Bäumen eingetrockneten, erhärteten Terpentin, welcher an vielen Orten in Nadelholzwaldungen gesammelt und unter dem Namen Fichtenharz, weißes Pech oder Falspech in den Handel gebracht wird, im wesentlichen überein.

Schmilzt man gekochten Terpentin oder Fichtenharz, bis alles anhängende Terpentinöl verjagt ist oder destilliert man Terpentin ohne Zusatz von Wasser, so bleibt das Kolophonium oder Geigenharz zurück. Durch Schmelzen geringerer Sorten Fichtenharz erhält man das schwarze Pech oder Schusterpech, das auch häufig noch die Rückstände von der Teerdestillation beigemischt enthält. Das Kolophonium ist gelblichbraun, durchscheinend, spröde, glänzend und besteht der Hauptmasse nach aus Abietinsäureanhydrid, $C_{44}H_{62}O_4$; durch Aufnahme von Wasser geht dasselbe leicht in Abietinsäure, $C_{44}H_{64}O_5$, über, welche dihydrisch ist und aus Alkohol in weißen, glänzenden Nadeln krystallisiert. Diese Säure ist im rohen Fichtenharze fertig gebildet enthalten.

Der Terpentin, sowie die aus ihm erhaltenen Hartharze (Fichtenharz, Kolophonium etc.) werden zur Darstellung von Pflastern und Salben, Harzseifen, Firnissen, gewisser Kitte, Siegelack, zum Auspichen der Fässer und Verpichen der Weinflaschen u. s. w. verwendet.

Copaivabalsam gewinnt man aus mehreren in Brasilien wachsenden Copaiferaarten. Er ist gelblich, dickflüssig und ist ein Gemenge von dem zu den Terpenen zählenden Copaivaöl und einem krystallisierbaren Harze, der Copaivasäure, $C_{20}H_{30}O_2$. Er wird als Arzneimittel benutzt.

Perubalsam stammt von *Myroxylon peruiferum*, einem Baume Südamerikas, und stellt eine dunkelbraune, ölige Flüssigkeit von vanilleartigem Geruch dar. Er enthält Zimtsäure, Zimtsäurezimmtäther, Zimtsäurebenzyläther (S. 165) und mehrere Harze. Er dient als Gewürz, zu Parfümerien und zu Pomaden.

Dem Perubalsam ähnlich sind der Tolubalsam von *Myrospermum toluiferum*, aus welchem das Toluol erhalten werden kann und der Storax von *Liquidambar styraciflua*, welcher neben Harz Zimtsäure, Styracin und Styrol (S. 165) enthält und in der Parfümerie Anwendung findet.

§. 93. Hartharze.

Benzoeharz wird aus Styrax Benzoin, einem in Ostindien wachsenden Baume, gewonnen und stellt eine spröde, gelblichbraune Masse dar, welche weißliche, durchscheinende Körner (sogenannte Mandeln) eingesprengt enthält. Es besteht aus drei verschiedenen Harzen, einer geringen Menge eines ätherischen Öles und Benzoessäure (circa 15 Proz.), welche beim Schmelzen in Dämpfen entweicht. Wegen seines angenehmen vanilleartigen

Geruches wird das Benzoecharz als Räucher- und Schönheitsmittel benutzt.

Gummilack. Dieses Harz fließt aus mehreren ostindischen Feigenarten auf den Stich eines kleinen Insektes, der Lackschildlaus, aus. Die Zweige mit den anhängenden Harzmassen bilden den Stocklack des Handels, von den Zweigen abgelöst, heist es Körnerlack und im gereinigten, geschmolzenen Zustande Schellack. Der Schellack bildet spröde, gelbbraune bis braune, durchscheinende Stücke, die in der Wärme leicht schmelzen und in Alkohol in allen Verhältnissen löslich sind. In Alkalien ist er ebenfalls löslich, durch Chlor wird er in dieser Lösung entfärbt und scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure als gebleichter Schellack aus. Der Gummilack besteht aus verschiedenen Harzen und wachsartigen Materien.

Der Schellack wird in Alkohol gelöst als Tischlerpolitur, als Buchbinderlack, als Kitt für Glas und Porzellan, zu wasserdichten Anstrichen und zur Darstellung von Siegellack*) benutzt.

Kopal wird in Ost- und Westindien aus verschiedenen Hymenäa-Arten gewonnen. Er ist gelblichweiß bis braun, hart und spröde, löst sich wenig in Alkohol, nach längerem Liegen an der Luft, wodurch er sauerstoffreicher wird, leichter, noch leichter nach dem Schmelzen, ebenso durch einen Zusatz von Kampfer. In Äther quillt er auf und löst sich dann vollständig, die aufgequollene Masse mischt sich mit heißem Alkohol (Kopalfirnis). Er ist ein Gemenge verschiedener Harze. Der Kopal findet zum Firnissen (zum Lackiren) eine ausgedehnte Anwendung.

Dammar, Sandarach, Mastix und Elemiharz sind dem Kopal ähnliche Hartharze, welche wie dieser zur Darstellung von Firnissen Verwendung finden.

Guajakharz stammt von *Guajacum officinale*, einem in Westindien wachsenden Baume und ist eine blaugüne, im Bruche braune Masse. Das Pulver davon wird an der Luft unter Anziehung von Sauerstoff blaugrün, seine alkoholische Lösung, die Guajaktinktur, durch Ozon, Chromsäure, durch Salpetersäure und Chlor dunkelblau. Der Hauptbestandteil des Guajaks ist ein krystallisierbares Harz: die Guajakharzsäure, $C_{20}H_{26}O_4$, welche bei der trockenen Destillation Guajakol gibt, das sich auch im Buchenholzkreosot findet (vergl. S. 151).

*) Ein gutes rotes Siegellack erhält man, wenn man 10 Teile Schellack bei gelindem Feuer schmilzt, hierauf 2 Teile venetianischen Terpentin, 2 Teile Zinnober und 1 Teil geschlämmte Kreide unter Umrühren zusetzt und schließlich die Masse in Formen gießt. Zu den ordinären Sorten Siegellack wird statt Schellack Kolophonium angewendet.

Weihrauch (*Olibanum*) wird von einer *Boswellia*, einem Baume in Abessinien, gewonnen und bildet gelblichweiße, spröde, getropfte Körner. Auf glühende Kohlen gestreut oder überhaupt erhitzt, verbreitet er einen angenehmen balsamischen Geruch und wird deshalb als Räucherungsmittel angewendet.

Drachenblut, von *Calamus draco* und anderen Palmenarten, bildet rotbraune Massen, die sich in Alkohol mit roter Farbe lösen. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd gibt es Benzoessäure und Phloroglucin. Es dient zum Rotfärben von Firnissen und Zahntinkturen.

Jalappenharz wird durch Ausziehen der Jalappenwurzel mit Alkohol gewonnen und in der Medizin als Abführmittel angewendet. Es enthält zwei Glykoside: Konvolvulin und Jalappin.

Aloe ist der eingedickte Saft mehrerer Aloearten. Sie ist braun oder schwarz, als Pulver gelb, hat einen widrig bitteren Geschmack und wirkt ebenfalls heftig abführend. Diese Wirkung verdankt sie dem Aloin, $C_{17}H_{18}O_7$, einem krystallisierbaren Bitterstoff, welcher durch Wasser der Aloe entzogen wird und in Nadeln von 147° Schmelzpunkt krystallisiert.

Bernstein ist ein fossiles Harz, welches aus einer der Braunkohlenformation angehörenden Pinusart stammt. Die Harze verfaulen und verwesen nicht und so konnte das Bernsteinharz Jahrtausende in der Erde unverändert bleiben, während die vorweltlichen Bäume, aus denen es ausgeflossen, sich in Braunkohle umwandelten oder sich vollständig zersetzten. Am häufigsten findet man den Bernstein im Sande und angeschwemmten Lande an der preussischen Ostseeküste, wo er durch die Fluten ausgespült und dann auf der See gefischt oder auch wohl am Lande gesammelt wird. Häufig hält er Insekten eingeschlossen.

Er ist hart, spröde, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, auch wohl milchig trübe, schmilzt bei 280° und verbreitet dabei einen aromatischen Geruch. Durch Reiben wird er stark elektrisch. In Alkohol ist er wenig, in Petroleum, Terpentinöl, Benzin und Photogen leicht löslich. Bei der trockenen Destillation liefert er Bernsteinsäure und Bernsteinöl und hinterläßt ein braunschwarzes Harz, das Bernsteinkolophonium.

Die reineren Stücke des Bernsteins werden zu Luxusgegenständen verarbeitet, die unreinen dienen zur Fabrikation von Firnissen und als Räucherungsmittel.

Asphalt oder **Judenpech** ist wahrscheinlich das Verharzungsprodukt verschiedener Petroleumsorten und findet sich teils für sich, teils gelöst in Petroleum als Bergteer, vorzugsweise in der Nähe von Steinkohlenlagern, Erzgängen, zuweilen auf Seen,

z. B. auf dem Toten Meere schwimmend. Der Asphalt bildet pechschwarze, fettglänzende, derbe Massen. Er schmilzt bei 100° und ist in Terpentinöl und Petroleum leicht löslich. Eine ähnliche harzartige Masse erhält man als Rückstand bei der Destillation des Steinkohlenteers (künstlicher Asphalt).

Der Asphalt dient zur Darstellung von Kitten, Firnissen, ferner wird er, mit Kalk und Sand vermengt, zur Bereitung künstlicher Trottoirsteine und zur Pflasterung verwendet.

§. 94. Gummi oder Schleimharze.

Asa foetida. Dieses vom Stinkasant (*Ferula Asa foetida*) stammende Gummiharz bildet rötliche Massen von höchst unangenehmem, knoblauchartigem Geruch, welcher von einem schwefelhaltigen ätherischen Öle, wahrscheinlich einer Allylverbindung herrührt. Es findet als krampfstillendes Arzneimittel Anwendung.

Ammoniakgummi, von *Doromea Ammoniacum*, riecht eigentümlich, schmeckt bitter und enthält Harze und Gummi neben etwas flüchtigem Öl. Es wird in der Medizin, sowie mit Hausenblase, Mastix und Weingeist zu Porzellankitt benutzt.

Gummi Guttae, der eingetrocknete Milchsaft mehrerer ostindischer Bäume (*Stalagmites Cambogioides*, *Cambogia Gutta*), ist saffrangelb, spröde, mit Wasser gelb abfärbend, von scharfem Geschmack, in Alkohol und Ammoniak mit roter Farbe löslich. Es ist giftig. Man gebraucht es als Malerfarbe und Arzneimittel.

Myrrhe, fließt durch Einschnitte aus *Balsamodendron Myrrha*, einem in Arabien und Abessinien wachsenden Baume, ist gelb- bis rotbraun, spröde, schmeckt bitter und riecht balsamisch. Sie findet als Räucherungsmittel und Arzneimittel Anwendung.

Den ätherischen Ölen und Harzen sehr nahe stehen die

§. 95. Kautschukkörper.

Kautschuk oder Gummi elasticum. Kautschuk ist der eingetrocknete Milchsaft mehrerer in Südamerika und Ostindien wachsender Bäume (*Siphonia elastica*, *Ficus elastica* u. s. w.). In dünnen Lagen der Luft ausgesetzt, erhärtet der Saft und verwandelt sich zuletzt in eine weiße, durchscheinende, zähe, elastische Masse. Gewöhnlich überzieht man mit dem durch Einschnitte in die Rinde der Bäume erhaltenen Milchsaft thönerne

flaschenförmige Formen und hängt letztere über freiem Feuer auf. Entfernt man nach dem Trocknen den Thon durch Zerklopfen und Auswaschen, so erhält man das Kautschuk in Gestalt von Flaschen, die aber wegen des beigemengten Rufses grau oder schwarz aussehen.

Das Kautschuk scheint ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe von der Formel C_4H_7 zu sein, ist geruch- und geschmacklos und sehr elastisch. In der Kälte wird es hart und schwierig biegsam, aber nicht spröde, beim Erwärmen weich und klebrig und frische Schnittflächen haften dann aneinander. Über 120° erhitzt, schmilzt es und bleibt dann weich und schmierig, bei 200° wird es zersetzt und gibt bei der trockenen Destillation mehrere flüssige Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl). Sein Vol.-Gew. ist 0,92. In Wasser und Alkohol ist es vollkommen unlöslich; in Äther, Petroleum und Terpentinöl quillt es auf und bildet, indem es sich teilweise darin löst, eine klebrige Flüssigkeit. Am besten löst es sich in Schwefelkohlenstoff, Kautschuköl, Steinkohlenteeröl, Benzol und Chloroform. Von Chlor, verdünnten Säuren und Alkalien wird es nicht angegriffen, dagegen von konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure rasch zerstört. Fällt man die Auflösung des Kautschuks in Chloroform durch Alkohol, so erhält man daselbe rein.

Das Kautschuk dient zur Darstellung wasserdichter Zeuge und Schuhe, Kinderspielwaren, elastischer Platten, Schnüren, Röhren, zu Kitten, Firnissen u. s. w., sowie zur Darstellung des vulkanisierten und hornisierten Kautschuks.

Vulkanisiertes Kautschuk wird mittels Durchkneten des Kautschuks mit Schwefel und Erwärmen auf 160° oder durch Eintauchen des Kautschuks in eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Chlordisulfid erhalten. Solches Kautschuk enthält 10 bis 15 Proz. Schwefel, ist in Chloroform und Terpentinöl unlöslich, klebt nicht zusammen, behält bei jeder Temperatur seine Elastizität bei und erweicht in der Wärme weniger leicht. Man benutzt es zu wasserdichten Gefäßen, zu Heber, Spritzenschläuchen, Gasleitungsröhren und dergl. Da vulkanisiertes Kautschuk nicht mehr klebt, so müssen die zu formenden Gegenstände aus gewöhnlichem Kautschuk gemacht und dann erst vulkanisiert werden.

Hornisiertes Kautschuk, Ebonit oder Hartgummi. Dasselbe wird durch Einkneten von mehr Schwefel (30 bis 60 Proz.) Kreide, Schwerspat und anderen Stoffen dargestellt. Es besitzt eine schwarze Farbe und zeichnet sich durch einen hohen Grad von Politurfähigkeit, sowie durch eine dem Horn oder Fischbein fast gleichkommende Härte und Elastizität aus. Es wird zur Anfertigung von Kämmen, Schirm- und Stockgriffen, Feder-

haltern, Messerheften, Schmucksachen u. s. w. häufig benutzt.

Guttapercha wird aus dem Milchsafte eines in Ostindien wachsenden Baumes (*Isonandra gutta*) in ganz ähnlicher Weise wie das Kautschuk gewonnen und hat diesem ähnliche Eigenschaften. Die Guttapercha ist bei gewöhnlicher Temperatur hart und wenig elastisch, beim Erwärmen wird sie weich und läßt sich bei 60 bis 100° leicht formen und kneten. Ihr Vol.-Gew. ist 0,97. Sie löst sich in denselben Flüssigkeiten wie Kautschuk, läßt sich vulkanisieren und findet ähnliche Anwendungen wie dieses. Unter anderem dient sie auch zur Anfertigung von Flaschen für Säuren und zum Abformen von Holzschnitten.

Lackfirnisse. Mit dem Namen Lackfirnisse oder Lacke bezeichnet man Lösungen von Harzen in Weingeist, ätherischen und fetten Ölen, die in einer dünnen Schicht auf Gegenstände aufgetragen, an der Luft eintrocknen, und einen harten, glänzenden, in Wasser unlöslichen Überzug auf denselben zurücklassen. Je nach den Lösungsmitteln unterscheidet man Weingeistfirnisse, Terpentinölfirnisse und Ölfirnisse (fette Firnisse).

Die Weingeistfirnisse sind Lösungen von Schellack, Kopal, Dammar, Sandarach, Mastix oder Elemi in Alkohol. Zu ihrer Bereitung verwendet man starken, mindestens 92prozentigen Weingeist und befördert die Auflösung der grobgepulverten Harze dadurch, daß man sie mit dem Drittel ihres Gewichtes von Sand oder grobgepulverten Glas vermischt und im Wasserbade erwärmt. Um den Überzug weniger spröde zu machen, setzt man häufig noch Terpentin hinzu. So erhält man z. B. Schellackfirnis durch Auflösen von 1 Teil Schellack in 4 Teilen Weingeist und Tischlerpolitur durch Auflösen von Schellack in vielem Weingeist; Sandarachfirnis durch Auflösen von 10 Teilen Sandarach in 1 Teil venetianischem Terpentin und 30 Teilen Weingeist; Buchbinderlack aus 8 Teilen Schellack, 2 Teilen Sandarach, $\frac{1}{2}$ Teil Mastix, $\frac{1}{2}$ Teil Elemiharz, 1 Teil venetianischem Terpentin, 6 Teilen Lavendelöl und 24 Teilen Weingeist; Kopalfirnis aus 10 Teilen Kopal, 1 Teil Kampher und 30 Teilen Weingeist u. s. w. Manche Weingeistfirnisse werden gefärbt, wozu man Kochenille, Gummigutt, Drachenblut, Kurkuma, Orlean, Sandelholz etc. verwendet. Die Weingeistfirnisse trocknen schnell und bilden eine glasartige glänzende Oberfläche; der Überzug ist aber spröde und widersteht nicht dem Wechsel der Witterung.

Die Terpentinölfirnisse sind Auflösungen von Harzen in Terpentinöl und werden auf dieselbe Weise wie die Weingeistfirnisse dargestellt. Den gewöhnlichsten Terpentinölfirnis erhält man durch Auflösen von Fichtenharz in Terpentinöl, den Kopalfirnis durch Auflösen von geschmolzenem oder ungeschmolzenem Kopal in Terpentinöl u. s. w. Die Terpentinölfirnisse trocknen zu einem geschmeidigen und zugleich festen und dauerhaften Überzuge ein.

Die Ölfirnisse sind Lösungen von Kopal, Bernstein, Sandarach, Mastix, Dammar und Asphalt in Leinölfirnis unter Zusatz von Terpentinöl. Man schmilzt diese Harze und setzt der geschmolzenen Masse siedenden Leinölfirnis in Abteilungen zu. Die erhaltene Lösung vermischt man zuletzt mit der nötigen Menge von heißem Terpentinöl. Die Ölfirnisse trocknen viel langsamer, glänzen weniger und sind mehr gefärbt als die Weingeist- und Terpentinölfirnisse, sind aber dagegen dauerhafter und fester.

Man überzieht mit ihnen Hausgeräte, welche der Reibung ausgesetzt sind, so Gegenstände von Holz, Leder und Metall.

Kitte. Unter Kitt versteht man flüssige oder halbfeste Substanzen, die durch Erhärten und Erstarren eine dauerhafte Vereinigung der zu verbindenden Gegenstände bewirken. Bei Anwendung der Kitte sehe man vor allen Dingen darauf, die Bruchflächen so gut als möglich zu reinigen und ein weiteres Betasten derselben zu vermeiden, damit der Kitt an allen Stellen mit den Bruchflächen recht in Berührung kommt, ferner lasse man den Gegenstand ruhig stehen, bis der Kitt völlig erhärtet ist. Nach ihrer Zusammensetzung teilt man die Kitte in vier Gruppen ein:

1) Ölkitte. Diese enthalten ein trocknendes Öl, z. B. Leinöl, welches mit Kreide, Mennige, Bleiglätte, Zinkweiß etc. zu einem Kitt verbunden ist. Der bekannteste ist der Glaserkitt. Einen vorzüglichen Kitt gibt Kopalfirnis mit Zinkweiß.

2) Harzkitte enthalten als Hauptbestandteil Harze, Kautschuk oder Guttapercha. Um Glaswaren zu kitten, löse man 1 Teil Kautschuk in 60 Teilen Chloroform, setze dazu 34 Teile Mastix und lasse die Mischung bei gelinder Wärme 8 Tage stehen. Der Marineleim, bestehend aus 1 Teil Kautschuk, 12 Teilen Terpentinöl und 2 Teilen Schellack, haftet sehr fest auf Holz, Metall und Stein.

3) Leim- und Gummikitte. Tischlerleim, Hausenblase, Mundleim, arabisches Gummi. Zur Befestigung von Leder auf Metall wird das Metall mit einer heißen Leimauflösung und das Leder mit einem heißen Auszuge von Galläpfeln bestrichen. Beides läßt man ruhig trocknen.

4) Kalk-, Gyps-, Zementkitte. 1 Teil gebrannter Kalk wird mit Wasser gelöscht; den Brei vermengt man mit $\frac{3}{4}$ Teil Kalk- oder Sandsteinpulver und 1 Teil fein pulverisiertem Käse. Ein Kitt, welcher gegen Petroleum dicht und haltbar ist, wird von den Technikern längst gesucht. Ich empfehle dafür eine Mischung von gleichen Teilen Glaspulver und Flussspatpulver, die man mit einer konzentrierten Kaliumwasserglaslösung zu einem dünnen Brei anrührt.

8. Farbstoffe.

§. 96. Die meisten Farbstoffe sind pflanzlichen, nur wenige tierischen Ursprungs, in ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Charakter zeigen sie nur sehr geringe Übereinstimmung. Die meisten gehören zur Gruppe der Glykoside oder zur Gruppe der aromatischen Verbindungen. Sie verbinden sich leicht mit Basen, besonders mit den Hydroxyden des Aluminiums, Zinns und Bleies, mit denen sie unlösliche gefärbte Verbindungen, die sogenannten Lacke oder Lackfarben bilden. Viele Farbstoffe lösen sich in Wasser, andere sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber in Alkohol und Äther. Ihren Lösungen läßt sich durch poröse Körper, Holzkohle, Tierkohle u. s. w. der Farbstoff entziehen.

Von Chlor werden alle organischen Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser zerstört (Chlorbleiche). Ähnlich verhält sich

Ozon und der Sauerstoff der Luft im Sonnenlichte (Rasenbleiche). Schwefligsäureanhydrid bleicht viele Farbstoffe, indem es denselben Sauerstoff entzieht (vergl. unorg. Chem. S. 158). Verdünnte Mineralsäuren machen die Farben der Farbstoffe meistens heller, Alkalien aber dunkler.

I. Teerfarbstoffe.

Farbstoffe der Benzolgruppe (s. S. 139, 152 und 163).

Indigofarbstoffe (s. S. 166).

Chinolin und Pyridinfarbstoffe (s. S. 195).

Azofarbstoffe (s. S. 146).

Naphtalinfarbstoffe (s. S. 170).

Anthracenfarbstoffe (s. S. 171).

II. Dem Tier- und Pflanzenreiche entstammende Farbstoffe.

§. 97. Rote und violette Farbstoffe.

Rotholz oder **Fernambukholz** ist das zerkleinerte Kernholz von *Caesalpinia Brasiliensis*. Dasselbe enthält einen roten Farbstoff, **Brasilin**, $C_{16}H_{14}O_5$, genannt, welcher sich in Wasser, Alkohol und Äther löst. In Alkalien löst es sich mit intensiv karminroter Farbe. Der trockenen Destillation unterworfen, liefert Brasilin Resorcin. — Das Rotholz dient zur Bereitung der roten Tinte und des Kugellacks. Auf Zeugen gibt es ein schönes, aber wenig dauerhaftes Rot.

Sandelholz, das blutrote Holz von *Pterocarpus santalinus* enthält **Santalin**, $C_{15}H_{14}O_5$, einen schön roten, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen Farbstoff. Die alkalischen Lösungen haben eine violette Farbe und geben mit Calciumchlorid einen violetten Lack. — Das Sandelholz wird zum Färben und zu Zahnpulver gebraucht.

Safflor. Die Blüten des Safflors (*Carthamus tinctoria*) enthalten zwei Farbstoffe, einen gelben, in Wasser löslichen, das **Safflorgelb**, der nicht verwendet wird, und einen roten, in Wasser unlöslichen, das **Karthamin**, $C_{14}H_{16}O_7$. Man zieht den mit Wasser erschöpften Safflor mit einer verdünnten Lösung von Natriumkarbonat aus und fällt das Karthamin mit Zitronensäure. Das Karthamin stellt ein dunkelrotes Pulver mit grünem Metallschimmer dar, welches unlöslich in Wasser, aber leicht in Alkohol und Alkalien löslich ist. Der Safflor dient zum Rosenrot-

färben von Seide und Baumwolle. Die dadurch erzeugte Farbe ist zwar schön und feurig, dem Einfluß des Lichtes und der Luft ausgesetzt, aber sehr vergänglich.

Alkanna, die Wurzelrinde von *Anchusa tinctoria*, enthält einen harzähnlichen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol, Äther, Petroleumäther, Essigsäure und Alkalien löslichen Farbstoff, das **Anchusin**. Man benutzt die Alkanna zum Färben von Likören. Haarölen, Pomaden und Firnissen.

Kochenille sind die getrockneten Weibchen einer Art Schildlaus (*Coccus Cacti*), die auf verschiedenen Kaktusarten leben und in Mexiko, Algier u. s. w. kultiviert und gesammelt werden. Die Kochenille bildet silbergraue Körner, die sich leicht zerreiben lassen und ein dunkelrotbraunes Pulver geben. Der Hauptbestandteil derselben ist die **Karminsäure**, $C_{17}H_{18}O_{10}$, welche man erhält, indem man eine wässrige Kochenilleabkochung mit Bleiacetat fällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die Karminsäure stellt eine purpurfarbene Masse dar, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Äther nicht löslich ist. Alkalien nehmen sie mit purpurroter Farbe auf. Gewisse Salzlösungen erzeugen in derselben schön rote Niederschläge, namentlich gibt Alaun auf Zusatz von Ammoniak einen prachtvoll karminroten, Zinnsalz einen scharlachroten Lack. Durch Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sich die Karminsäure in einen nicht gärungsfähigen Zucker und **Carminrot**, $C_{11}H_{12}O_7$, eine schwache Säure, die sich ebenfalls in Wasser und Alkohol mit roter Farbe löst. — Die Kochenille dient zum Färben von Seide und Wolle, zur Darstellung zweier Lackfarben, des Karmins und Karminlacks (die besseren Florentiner, Wiener und Pariser Lacke), zur Anfertigung von Schminke und zur Bereitung der besten roten Tinte *).

Kermes nennt man die getrockneten Weibchen der Kermeschildlaus (*Coccus ilicis*), die im südlichen Europa auf den Blättern und Ästen gewisser Eichen leben. Sie enthalten einen ähnlichen roten Farbstoff wie die Kochenille.

*) Die rote Tinte kann man durch Auflösen von Karmin in Ammoniakflüssigkeit oder aus Kochenille nach folgender Vorschrift bereiten. Man übergießt 15 g pulverisierte Kochenille und 30 g Kaliumkarbonat mit 300 ccm Wasser und läßt es zwei Tage hindurch stehen. Dann setzt man 45 g pulverisierten Weinstein und 8 g Alaun hinzu, erwärmt, bis alles Kohlensäureanhydrid entwichen ist, filtriert und wäscht den Inhalt des Filters mit 50 g Wasser nach. In dem Filtrat löst man dann noch 15 g arabisches Gummi auf und setzt, um das Verderben zu verhindern, 15 ccm Alkohol zu. Ohne Gummizusatz dient die rote Flüssigkeit zum Färben von Pomaden, Likören und dergleichen.

§. 98. Blaue Farbstoffe.

Lackmus (s. S. 150).

Blauholz oder **Kampechenholz**. Das unter diesem Namen vorkommende rotbraune Kernholz eines amerikanischen Baumes (*Hämatoxylon campechianum*) enthält ein Chromogen, das **Hämatoxylin**, $C_{16}H_{14}O_6 + 3 \text{ aq.}$, welches durchsichtige, gelbe Prismen von süßem Geschmack bildet. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich, löst sich aber leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und Äther. Die wässrige Lösung wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, aber bei der Gegenwart der geringsten Menge Ammoniak wird sie rot, indem das Hämatoxylin in die Ammoniakverbindung des **Hämateins**, $C_{16}H_{12}O_6$, übergeht. Die Lösung des Hämateinammoniaks gibt mit Aluminiumsalzen eine violette, mit Ferrisalzen eine blauschwarze, unlösliche Verbindung. Man benutzt das Blauholz zum Blau-, Violett- und Schwarzfärben von Zeugen, zur Erzeugung von Mischfarben und zur Bereitung der Kopiertinte. Statt des Blauholzes verwendet man häufig den an Ort und Stelle bereiteten Auszug des Holzes, das Blauholzextrakt.

§. 99. Gelbe Farbstoffe.

Gelbholz ist das Holz eines in Westindien wachsenden Maulbeerbaumes (*Morus tinctoria*). Es enthält neben Moringerbsäure (Maclurin), $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$, einen Farbstoff: **Morin**, $C_{12}H_8O_5$, der in glänzenden, schwach gelblichen Nadeln krystallisiert, in kaltem Wasser schwerer, in heißem Wasser, Alkohol und Äther aber leicht löslich ist; auch in alkalischen Flüssigkeiten löst er sich leicht mit gelber Farbe.

Quercitron sind die gemahlenen oder geraspelten Rinden der nordamerikanischen Färbereiche (*Quercus tinctoria*). Es findet sich darin ein blaßgelbes, in glänzenden Blättchen krystallisierbares, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser und Alkohol leicht lösliches Glykosid, das **Quercitrin**, $C_{33}H_{30}O_7$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet es sich unter Wasseraufnahme in einen nicht gärungsfähigen Zucker und **Quercetin**, $C_{27}H_{18}O_{12}$, ein zitronengelbes Pulver, das unter dem Namen Flavin im Handel vorkommt.

Wau wird die nach dem Abblühen getrocknete wilde Resedapflanze (*Reseda lutea*) genannt. Sie enthält neben viel Gerbstoff einen schön gelben Farbstoff, das **Luteolin**, $C_{20}H_{12}O_8$, wel-

ches krystallisierbar, in Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich ist.

Gelbbeeren (Kreuzbeeren, Avignonkörner) sind die unreif abgenommenen Früchte verschiedener Rhamnusarten. Sie enthalten einen goldgelben Farbstoff, **Chrysorhamnin** und einen olivengelben, das **Xanthorhamnin**.

Die genannten gelben Farbmateriale sind in der Färberei und Zeugdruckerei allgemein im Gebrauch.

Kurkuma, die Wurzel einer ostindischen Pflanze (*Curcuma longa*), enthält einen harzigen, gelben Farbstoff, das **Kurkumin**, $C_{10}H_{10}O_3$, welches in Wasser schwer, in Alkohol, Äther und fetten Ölen leicht löslich ist. Durch Alkalien, kohlensaure und phosphorsaure Alkalien und durch Borsäure geht die Farbe des Kurkumins in Braunrot über. Auf diese Eigenschaft gründet sich die Anwendung der Kurkuma zu Reagenspapier (Kurkumapapier); das ebenso wie das rote Lackmuspapier zur Erkennung von Alkalien gebraucht werden kann. Man taucht zu diesem Zwecke ungeleimtes Papier in einen weingeistigen Auszug von Kurkuma und trocknet. In der Färberei dient die Kurkuma zum Färben der Seide und Wolle, liefert aber eine wenig dauerhafte Farbe.

Orlean ist das rötliche Fruchtfleisch eines südamerikanischen Baumes (*Bixa Orellana*), welches man durch eine eigentümliche Gärung der zerstampften Früchte zum Gebrauch vorbereitet und als eine weiche, breiartige, rötlichbraune Masse versendet. Der Orlean enthält einen gelben, in Wasser und Alkohol löslichen Farbstoff, das **Orellin**, und einen roten, in Wasser und Alkohol fast unlöslichen, in verdünnten Laugen löslichen Farbstoff, das **Bixin**, $C_{28}H_{34}O_5$. — Man gebraucht den Orlean zum Färben von Butter, Käse, Firnissen, sowie in der Seidenfärberei.

Purée, ein in Form von Kugeln aus China importiertes gelbes Farbenmaterial ungewissen Ursprungs enthält das Magnesiumsalz der **Euxanthinsäure**, $C_{19}H_{16}O_{10}$, einen in Wasser, Alkohol und Äther löslichen Farbstoff.

Saffran, die getrockneten Narben der Krokusblüte (*Crocus sativa*), enthält einen schön morgenroten, in Wasser, Alkohol und fetten Ölen löslichen Farbstoff, das **Polychroit**, $C_{48}H_{60}O_{18}$, und wird meistens zum Gelbfärben von Eiswaren und Likören benutzt.

§. 100. Grüne Farbstoffe.

Blattgrün oder **Chlorophyll** bildet den färbenden Bestandteil der grünen Pflanzenteile und ist demnach im Pflanzenreiche sehr verbreitet. Es findet sich nur an solchen Pflanzenteilen, die dem Lichte ausgesetzt sind. Es wird erhalten, indem man grüne Pflanzenteile mit Äther auszieht, die Lösung verdampft und den Rückstand mit erwärmtem Alkohol behandelt. Der Alkohol löst das Chlorophyll mit schöner grüner Farbe, während Wachs und andere vom Äther aufgelöste Stoffe ungelöst bleiben. Dampft man die alkoholische Lösung ab, so erhält man das Chlorophyll als dunkelgrüne, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Äther, Säuren und Alkalien leicht lösliche Masse. Seine alkoholischen und ätherischen Lösungen sind im durchgehenden Lichte grün, im reflektierten rot und fluorescieren stark. Durch das Sonnenlicht werden die Lösungen des Chlorophylls gelb gefärbt. Es ist eine sehr unbeständige Verbindung und eignet sich daher nicht dazu, um andere Körper damit zu färben. Behandelt man das Chlorophyll mit konzentrierter Salzsäure und Äther, so löst sich in letzterem ein gelber Farbstoff (Phylloxanthin), in der Salzsäure ein blauer (Phyllocyanin). Werden beide Farbstoffe wieder zusammen in Alkohol gelöst, so erhält man wieder eine grüne Lösung. Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist nicht genau bekannt, doch soll es Eisen enthalten.

Die roten, blauen, gelben etc. Farbstoffe der Blumen sind nur sehr wenig bekannt. Sie sind meistens so unbeständig, dass sie beim Trocknen der Blumen verblassen und vergehen. Dasselbe geschieht, wenn man die Farbstoffe durch Auspressen oder auf andere Weise auszuziehen oder abzuscheiden sucht.

Saftgrün erhält man aus den unreifen Beeren des Kreuzdorns (*Rhamnus catharticus*), indem man sie einer Gärung unterwirft, dann auspresst, mit etwas Alaun versetzt und eindampft. Es wird in der Wassermalerei angewendet.

Färberei und Zeugdruckerei. Die Aufgabe der Färberei ist, die Farbstoffe auf der pflanzlichen und tierischen Faser zu befestigen, d. h. eine Verbindung der Faser mit dem Farbstoffe zu erzeugen. Widersteht eine solche Verbindung der Einwirkung von Licht, Luft, Seife, schwachen alkalischen Laugen und verdünnten Säuren, so nennt man die Farbe eine echte, im Gegensatze zu den unechten, welche unter den genannten Einflüssen zerstört werden.

Die in der Färberei angewandten Farbstoffe sind teils unorganische, teils organische, d. h. die oben beschriebenen Farbstoffe.

Die unorganischen Farbstoffe können nicht unmittelbar verwendet werden, sondern müssen immer erst auf der Faser erzeugt werden. Zu diesem Behufe wird der zu färbende Stoff zuerst mit der Lösung des

einen und dann mit der des andern Salzes oder der betreffenden Basis imprägniert, damit sie durch ihre Vermischung einen gefärbten Niederschlag hervorbringen, der somit im Inneren der Faser fixiert bleibt. So färbt man z. B. Blau, indem man die Zeuge zuerst mit einer siedenden Eisenbeize (mit Salpetersäure erhitzte Eisenvitriollösung) imprägniert und dann in eine Reihe von mehr und mehr angesäuerten Bädern von Blutlaugensalz bringt (Berlinerblau); Gelb durch aufeinander folgende Bäder von Bleiacetat und Kaliumchromat (Chromgelb); Grün durch Kaliumarsenit und Kupfersulfat (Scheelsches Grün); Braun mittels Kupfersalzen und Blutlaugensalz, sowie durch Fällen von Mangansalzen mit Alkalien u. s. w.

Zu den löslichen organischen Farbstoffen besitzt die organische Faser zwar eine solche Anziehungskraft, daß sie dieselben aus ihren Lösungen ausfällt und sich dadurch färbt, allein die so erhaltenen Farben werden mit Ausnahme vieler Teerfarben meist schon durch Behandeln mit Wasser entfernt. Mit ungelösten Farbstoffen sich zu vereinigen zeigt die Faser noch weniger Neigung. Dagegen haften die Farbstoffe äußerst stark an derselben, wenn sie in dem Augenblicke mit der Faser in Berührung kommen, wo sie aus dem löslichen in den unlöslichen Zustand übergehen. Dies kann auf verschiedene Weise bewirkt werden, nämlich: 1) durch Entfernung des Lösungsmittels, z. B. bei dem Niederschlage des Carthamins aus alkalischer Lösung durch eine Säure, der Teerfarben aus alkoholischer Lösung; 2) durch Oxydation eines löslichen Körpers zu einem unlöslichen Farbstoff. Hierher gehört z. B. das Blaufärben mit Indigoküpe (Überführung des Indigweiß in Indigblau), das Schwarzfärben mittelst gerbstoffhaltigen Pflanzenstoffen und Eisensalzen (Bildung von Ferriferrotannat); 3) durch Beizen oder Mordants, d. h. Lösungen von Körpern, welche die Eigenschaften besitzen, sich einerseits mit der Faser, andererseits mit dem Farbstoffe zu verbinden (Bildung eines Lacks) und dadurch die Verbindung beider zu bewirken. Die Farbe des erzeugten Niederschlages hängt bei demselben Farbstoffe von der Natur der Beize ab, so daß man mit demselben Farbstoffe durch Anwendung verschiedener Beizmittel sehr verschiedene Farben hervorbringen kann. Die wichtigsten der angewandten Beizen sind: Alaun, Aluminiumsulfat und -Acetat, Aluminiumthiosulfat, Natriumaluminat, Zinnsalz, Zinnkomposition und zinnsaure Alkalien, Eisensalze, Fette, Gerbstoffe (namentlich bei Krapp- und Anilinfarben für Baumwolle und Leinen), Albumin und Kleber.

Im allgemeinen geschieht das Färben mit solchen Farbstoffen, die der Beize bedürfen, in folgender Weise: Von den Farbstoffen wird durch Behandeln der rohen Farbware mit heißem Wasser eine Farbenbrühe (Farbenflotte) erzeugt; auf der anderen Seite wird eine warme Lösung der Beize gemacht, das Gewebe hineingetaucht und mittels eigener Vorrichtungen ausgerungen. Hierauf wird durch kaltes Wasser der Überschuss der Beize weggenommen, der gebeizte Stoff getrocknet und endlich in der noch heißen Farbenflotte ausgefärbt. Um dem Farbenton die erforderliche Lebhaftigkeit oder Helligkeit zu erteilen, zieht man die schon gefärbten Gewebe häufig durch verdünnte Säuren oder schwach alkalische Flüssigkeiten, durch Seifenlösung u. dergl., welche Operation man das Schönen oder Avivieren nennt.

Die Zeugdruckerei ist eine örtliche Färberei, d. h. sie hat die Aufgabe, Farben auf bestimmten Stellen der Zeuge zu befestigen, um dadurch verschiedene bildliche Darstellungen oder Muster hervorzubringen. Dies kann auf verschiedene Weise erreicht werden: 1) man trägt die mit der Beize vermischte Farbe stellenweise auf; 2) man tränkt den Stoff durchaus mit einer Beize und druckt die Farbe in der erforderlichen

Zeichnung auf; 3) man trägt die Beize auf diejenigen Stellen des Zeuges auf, die gefärbt erscheinen sollen und zieht das Zeug schliesslich durch eine Farbenbrühe; 4) man beizt den Stoff und bedruckt ihn dann an den Stellen, welche keine Farben erhalten sollen, mit einer Substanz (Reservage, Deckmittel, Deckpappe), die das Anhaften der Farbe verhindert und färbt hierauf aus; endlich 5) färbt man das ganze Zeug und entfernt auf denjenigen Stellen, welche keine Farbe erhalten sollen, die Farbe durch chemische Mittel (Enlevagen, Ätzbeizen, Ätzmittel). Letztere sind entweder Säuren, welche die Beizen auflösen, oder Substanzen, welche den Farbstoff durch Oxydation oder Reduktion zerstören.

Wenn mehrere Farben erzeugt werden sollen, so kann dies durch Aufeinanderfolgen mehrerer solcher Prozesse geschehen; in manchen Fällen aber bietet das Verhalten der Farbstoffe zu verschiedenen Beizen das Mittel, durch Aufdrucken mehrerer Beizen und einmaliges Ausfärben den Zweck zu erreichen.

Die in der Zeugdruckerei angewendeten Farben sind entweder solche, welche mit der Beize unmittelbar auf das Zeug aufgetragen werden (Applications- oder Tafeldruckfarben), wie die Eisenfarben, das Berlinerblau, der Indigo und die Kochenille, oder solche, welche man durch Eintauchen des Zeuges in die Farbenbrühe hervorbringt (Kessel- oder Krappfarben), wie die Kochenille, das Blauholz und der Wau. Manche Tafeldruckfarben, wie z. B. die Anilinfarben, bedürfen zu ihrer Befestigung der Einwirkung von Wasserdämpfen (Dampffarben).

Zum Aufdrucken in bestimmten Mustern bedient man sich vertiefter oder erhabener Formen, die entweder in Gestalt viereckiger Platten aus freier Hand (Handdruck) oder mittels Maschinen auf die Stoffe aufgedruckt werden, oder aus Walzen bestehen, zwischen denen die Zeuge hindurchbewegt werden (Maschinendruck). Die aufzudruckenden Farben, Beizen und sonstigen zum Fixieren oder Verändern der Farben nötigen Substanzen werden stets in Gestalt eines dicken Breies angewandt, damit sie in gehöriger Menge am Druckmodel haften und das Auslaufen derselben auf dem Zeuge verhindert wird. Als Verdickungsmittel verwendet man am häufigsten Dextrin, ferner Gummi, Stärkekleister, Tragant, Mehl, Salep, Kleber, Thon, Leim und Eiweiss.

9. Bitterstoffe.

§. 101. Die Bitterstoffe zeichnen sich durch ihren bitteren Geschmack aus und bilden den wirksamen Bestandteil mehrerer in der Medizin angewandter Pflanzen.

Aloin, $C_{15}H_{16}O_7$, ist in der Aloe, dem braunen eingetrockneten Saft verschiedener Aloearten enthalten und kann derselben durch Wasser entzogen werden. Es bildet kleine blafsgelbe Nadeln und zerfällt mit schmelzendem Kaliumhydroxyd in Oxalsäure, Paraoxybenzoesäure und Orcin.

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$, ist der wirksame Bestandteil des Wurmsamens (Blütenköpfchen von *Artemisia Santonica*) und wird durch Auskochen desselben mit Kalkmilch und Versetzen des Filtrates mit überschüssiger Salzsäure gewonnen. Es bildet

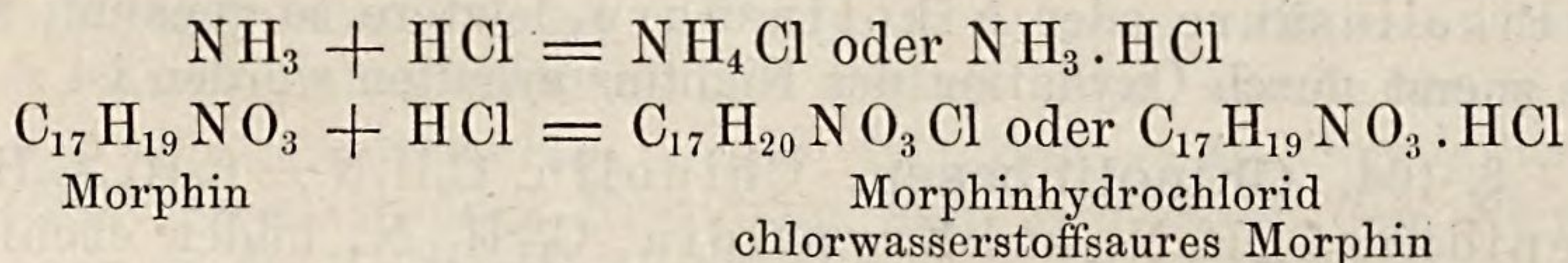
farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche, in heißem Wasser und Alkohol lösliche Krystalle von bitterem Geschmack. Am Sonnenlicht färbt es sich gelb. Es ist das Anhydrid der Santoninsäure, $H_2 \cdot C_{15}H_{18}O_4$.

Kantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$, ist der wirksame Bestandteil der spanischen Fliege (*Lytta vesicatoria*) und wird aus derselben durch Äther ausgezogen. Es bildet farblose, bei 218° schmelzende Krystalle, erzeugt Blasen auf der Haut und wirkt innerlich giftig. Mit Schwefelphosphor gibt es Orthoxylol, $C_6H_4(CH_3)_2$.

Weitere Bitterstoffe sind: Pikrotoxin, $C_{12}H_{14}O_5$, der sehr giftige Bitterstoff der Kockelskörner; Quassein, $C_{10}H_{12}O_3$, der Bitterstoff des Quassiaholzes; Gentianin, $C_{14}H_{10}O_5$, in der Enzianwurzel; Columbin, $C_{21}H_{22}O_7$, in der Columbowurzel enthalten.

10. Alkaloide.

§. 102. Man versteht unter Alkaloiden oder Pflanzenbasen eine Reihe von stickstoffhaltigen, im Pflanzenreiche vorkommenden Verbindungen, die sich wie Ammoniak und die künstlichen Ammoniakbasen mit Säuren direkt zu Salzen verbinden können, wie z. B.:



Sie sind daher Amine, d. h. Ammoniake, in denen der Wasserstoff ganz oder teilweise durch elektropositive Radikale ersetzt ist. Je nachdem diese substituierenden Radikale Sauerstoff enthalten oder nicht unterscheidet man sauerstoffhaltige und sauerstofffreie Alkaloide.

Die stärkeren Alkaloide bläuen gerötetes Lackmuspapier. Sie haben meist einen intensiv bitteren Geschmack, sind in Wasser meist nur schwer löslich und werden durch Tannin, Phosphormolybdänsäure, Mercurichlorid und Platinchlorid (als dem Platinsalmiak ähnliche Doppelsalze) und Kaliummercurijodid gefällt. Letzteres Reagens ist besonders für analytische Zwecke ausgezeichnet, da es nur die Alkaloide fällt. Viele derselben, wie Strychnin und Nicotin, gehören zu den heftigsten Giften, andere wie Morphin und Chinin sind wertvolle Arzneimittel.

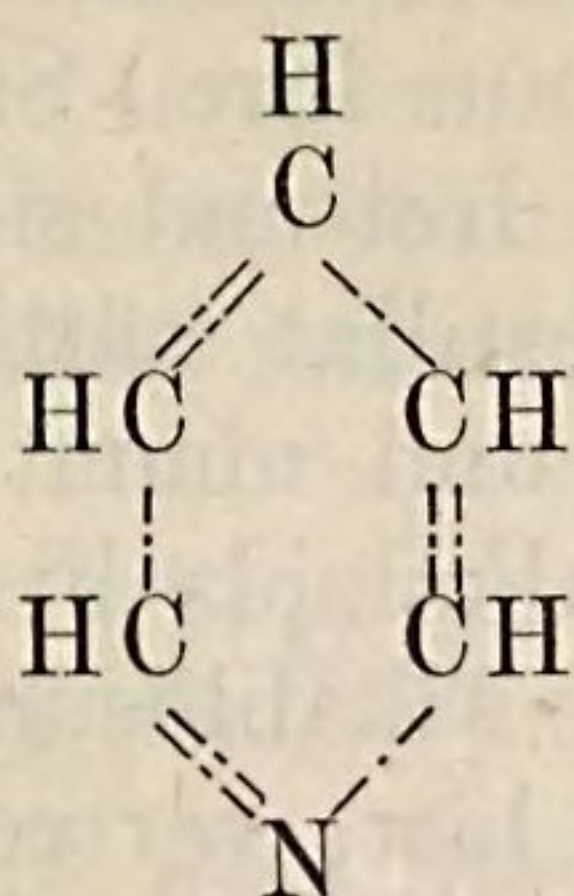
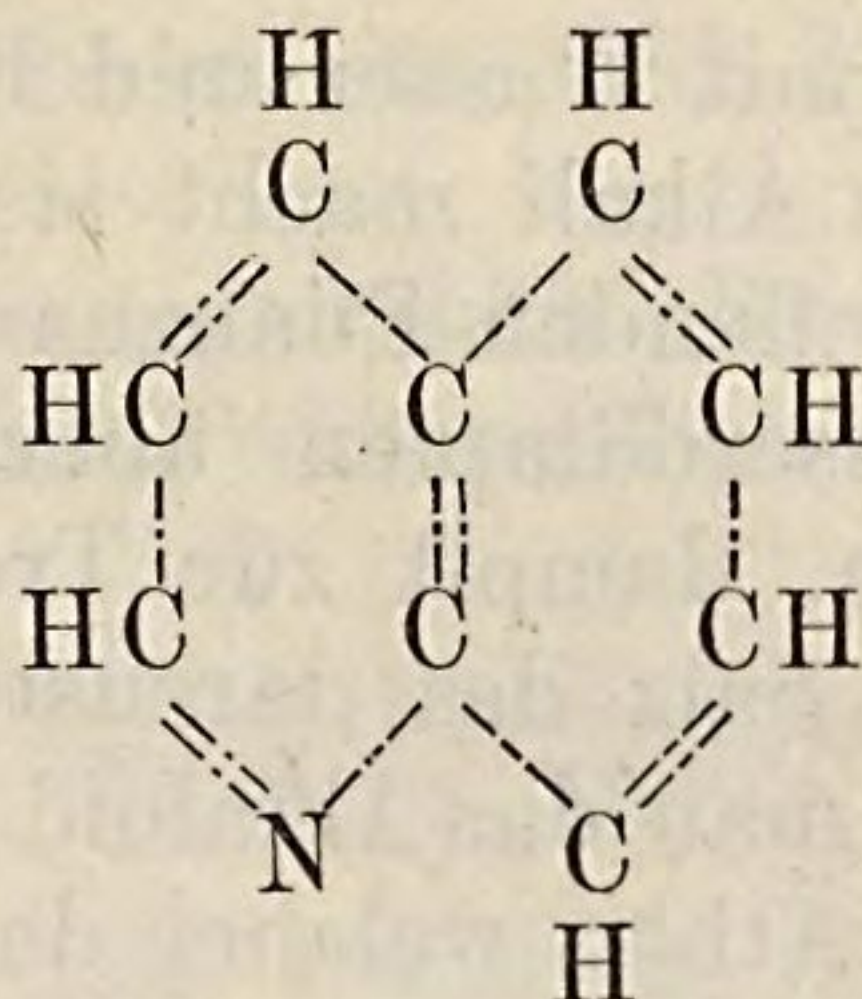
Die sauerstofffreien Alkaloide sind flüssig und flüchtig, die sauerstoffhaltigen sind meist fest und nicht flüchtig.

Kein einziges natürlich vorkommendes Alkaloid ist bis jetzt künstlich dargestellt, indessen ist es wahrscheinlich, daß viele, vielleicht alle Glieder dieser Gruppe Derivate zweier besonderer Atomgruppen, Pyridin und Chinolin, sind, welche hier zunächst besprochen werden sollen.

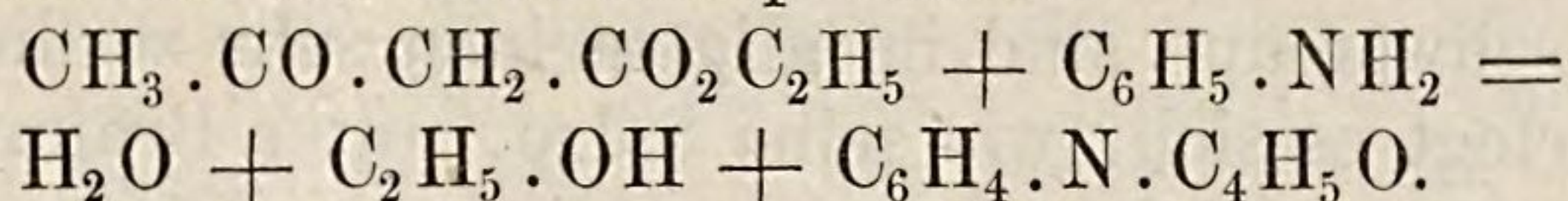
§. 103. **Pyridinbasen.** Pyridin, C_5H_5N , Picolin, C_6H_7N , Lutidin, C_7H_9N , Kollidin, $C_8H_{11}N$, Parvolin, $C_9H_{13}N$, und Coridin, $C_{10}H_{15}N$, bilden eine homologe Reihe und entstehen durch trockene Destillation stickstoffhaltiger Körper. Sie finden sich daher im Steinkohlenteere und im Tieröle (Dippelsches Öl), aus denen sie durch fraktionierte Destillation abgeschieden werden können. Sie gehören zu den tertiären Aminen, denn sie haben wie diese die Eigenschaft, mit den Jodiden der Alkoholradikale Additionsprodukte zu bilden. Sie sind flüchtig, riechen eigentümlich und sind in Wasser löslich; die Lösungen reagieren stark alkalisch.

Pyridin, C_5H_5N , wird auch künstlich durch Erhitzen von Ammoniak mit Akrolein oder Allylbromid gewonnen. Es siedet bei 117° , löst sich leicht in Wasser und ist wahrscheinlich Benzol, in welchem eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist. Von den drei der Theorie nach möglichen Pikolinen oder Methylpyridinen, $C_5H_4(CH_3)N$, finden sich zwei im Tieröl, welche bei 134° und 140° siedend. Sie sind isomer mit Anilin und geben oxydiert zwei Pyridinkarbonsäuren, $C_5H_4N \cdot COOH$, α -Pikolinsäure und β -Pikolinsäure oder Nikotinsäure, letztere so genannt, weil sie zuerst durch Oxydation des Nikotins erhalten worden ist.

§. 104. **Chinolinbasen.** Chinolin, $C_9H_7N = C_6H_4 \cdot C_3H_3N$, Lepidin, $C_{10}H_9N$, und Kryptidin, $C_{11}H_{11}N$, bilden ebenfalls eine homologe Reihe, entstehen durch Erhitzen von Chinin, Cinchonin und Strychnin mit Kaliumhydroxyd und kommen auch im Steinkohlenteere vor. Sie sind farblose, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol leicht lösliche tertiäre Amine. Das Chinolin kann künstlich durch Erhitzen eines Gemenges von Nitrobenzol, Anilin, Glycerin und Schwefelsäure oder aus dem Hydrocarbostyryl, C_9H_9NO , dem Anhydrid der Orthoamidophenylpropionsäure durch Abspaltung von Wasser erhalten werden. Es siedet bei 238° , riecht durchdringend aromatisch und wirkt wie das Chinin, wenn auch schwächer, fieberwidrig; es findet deshalb Anwendung in der Medizin. Es ist als Naphtalin aufzufassen, in dem eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und steht danach zu dem Pyridin in derselben Beziehung, wie das Naphtalin zum Benzol:

Pyridin, C_5H_5N Chinolin, $C_6H_4 \cdot C_3H_3N$

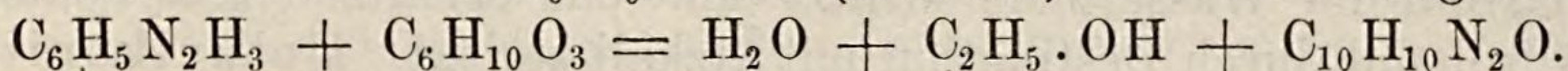
Chinolinabkömmlinge, deren Pyridinkern hydroxyliert ist, entstehen aus Acetessigäther und seinen alkylierten und halogenisierten Substitutionsprodukten einerseits und aromatischen Monaminen, wie Anilin, Toluidin, Naphtylamin, Amidoanthracen, Amidobenzoessäure oder deren alkylierten oder halogenisierten Substitutionsprodukten andererseits beim Erhitzen auf 120° und Einwirkung von Kondensationsmitteln, z. B. von Schwefelsäure auf die Reaktionsprodukte:



Die so erhaltenen substituierten Oxychinoline sind fest, in Wasser schwer löslich und besitzen sowohl saure, als schwach basische Eigenschaften.

α -Oxyhydromethylchinolin, $C_{10}H_{13}NO$, durch Mischen von Oxyhydrochinolin mit Methyljodid erhalten, ist eine starke Base, deren Salze chininähnlich wirken. Das salzsaure Oxyhydromethylchinolin, $C_{10}H_{13}NO \cdot HCl + aq.$ krystallisiert in farblosen glänzenden Krystallen und wird unter dem Namen Kairin in der Heilkunde als fiebertreibendes Mittel angewandt.

Methyloxychinizin, $C_{10}H_{10}N_2O$, entsteht durch Kondensation gleicher Moleküle Phenylhydrazin (s. S. 147) und Acetoessigäther:



Wird es mit überschüssigem Phenylhydrazin zum Sieden erhitzt, so treten 2 Mol. unter Verlust von 2 H zum Dimethyloxychinizin zusammen, welches unter dem Namen Antipyrin als kräftiges fiebertreibendes Mittel angewendet wird.

Unter der Einwirkung verschiedener chemischer Agentien liefern die Pyridin- und Chinolinbasen und deren Substitutionsderivate ähnlich wie Naphtalin und Anthracen gelbe, rote und blaue Farbstoffe.

I. Sauerstofffreie Alkaloide.

§. 105. Die sauerstofffreien flüchtigen Alkaloide werden im allgemeinen durch Destillation der sie enthaltenden Pflanzen und

Pflanzenteile mit Wasser und Kalium- oder Natriumhydroxyd dargestellt. Das Alkali macht sie nämlich aus ihren Salzen, welche eben die betreffenden Pflanzen enthalten, frei und sie gehen dann mit den Wasserdämpfen über. Das Destillat sättigt man mit Schwefelsäure, dampft zur Trockne ein und nimmt mit Alkohol auf, der das Salz des darzustellenden Alkaloids löst. Aus dem Sulfat macht man das Alkaloid durch eine Alkalilösung wieder frei, schüttelt mit Äther, welcher das Alkaloid löst, vertreibt dann den Äther durch Erwärmen und destilliert den Rückstand.

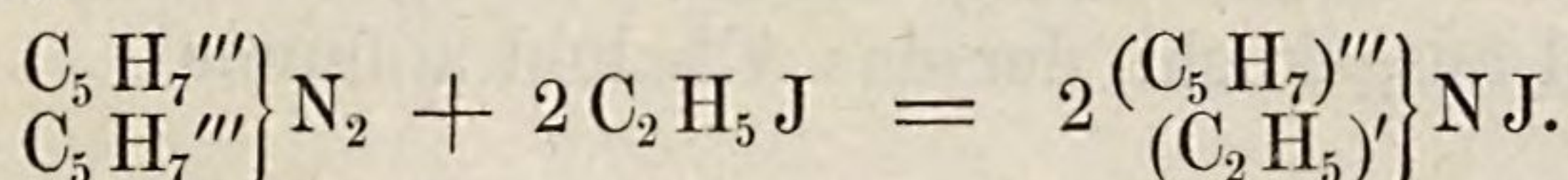
Koniin, $C_8H_{15}N$ oder $(C_8H_{14})'' \bigg|_H N$, findet sich in allen Teilen des Schierlings (*Conium maculatum*), besonders im Samen. Es bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von 0,85 V.-G., welche bei 168° siedet, durchdringend widerlich und betäubend riecht und brennend schmeckt. Es ist ein sehr heftiges Gift. Bei Gegenwart von Wasser reagiert es stark basisch, ist in Wasser schwer, in Alkohol und Äther aber leicht löslich. Die Salze des Koniins kristallisieren schwer und sind im allgemeinen sehr zerfließlich. An der Luft zerlegt es sich, wie seine Salze, unter Braunwerden und Bildung von Ammoniak. Durch oxydierende Körper wird es in Buttersäure verwandelt. Auf synthetischem Wege ist durch Einwirkung von einer Lösung des Ammoniaks in Alkohol auf Butylaldehyd das dem Koniin isomere Parakoniin, $C_8H_{15}N$, erhalten worden.

Das Koniin ist eine sekundäre Aminbase, d. h. es ist Ammoniak, in welchem 2 At. Wasserstoff durch das zweiwertige Radikal $(C_8H_{14})''$ ersetzt sind. Der Wasserstoff im Koniin kann leicht durch ein Alkoholradikal ersetzt werden. So erhält man Äthylkoniin, $(C_8H_{14})' \bigg|_{(C_2H_5)} N$, wenn man Koniin mit Äthyljodid im zugeschmolzenen Glasrohr im Wasserbade erhitzt und das erhaltene Äthylkoniinhydrojodid durch Destillation mit Ätzkali zerlegt. Methylkoniin, $(C_8H_{14})' \bigg|_{(CH_3)} N$, findet sich häufig im rohen Koniin des Handels.

Nikotin, $C_{10}H_{14}N_2$ oder $(C_5H_7)''' \bigg|_{(C_5H_7)'''} N_2$, findet sich in den Blättern und Samen des Tabaks (*Nicotiana tabacum*). Die schlechteren Tabakssorten enthalten bis 8 Proz., die feineren 2 Proz. Nikotin. Es ist eine ölartige, farblose, bei längerer Aufbewahrung sich bräunende Flüssigkeit von brennendem Geschmack und schwachem, beim Erhitzen jedoch betäubendem Tabakgeruch. Das Nikotin hat das V.-G. 1,05 und siedet bei 250° unter teilweiser Zersetzung. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther; seine wässrige Lösung reagiert stark basisch und fällt viele Metallsalze. Das Nikotin ist höchst giftig und bedingt die betäubenden Wirkungen

des Tabaks, indem er sich im Tabakrauch und Tabaksaft vorfindet.

Das Nikotin ist ein tertiäres Diamin, enthält also keinen ersetzbaren Wasserstoff mehr; mit Äthyljodid verbindet es sich zu Äthyl-nikotinjodid:



Behandelt man dieses Jodid mit feuchtem Silberoxyd, so erhält man Äthylnikotinhydroxyd, dessen Lösung stark ätzend und basisch ist.

Das Nikotin steht in naher Beziehung zum Pyridin, denn bei der Oxydation liefert es Nikotinsäure (s. S. 194).

Rauch- und Schnupftabakfabrikation. Behufs Fabrikation des Rauchtabaks werden die getrockneten, sortierten und entrippten Blätter mit Wasser angefeuchtet, mit der sogenannten Sauce, die wesentlich aus einer wässerigen Lösung von Kochsalz, Salpeter und Salmiak, zuckerhaltigen und gewürzhaften Substanzen besteht, getränkt (sauciert oder gebeizt) und in Fässern bei 35° einem Gärungsprozesse unterworfen. Nach der Gärung werden die Blätter getrocknet, und entweder geschnitten, oder als Rollentabak oder zu Zigarren verarbeitet in den Handel gebracht.

Durch den Gärungsprozesse bezweckt man, einen Teil des Nikotins zu entfernen, die weiteren in den Tabaksblättern enthaltenen stickstoffhaltigen Stoffe zu zerstören und wohlriechende Substanzen zu entwickeln. Die Salze (Kochsalz, Salpeter) tragen zur Haltbarkeit bei und bedingen ein gleichförmiges und langsames Verbrennen, während die zuckerhaltigen und gewürzhaften Substanzen hauptsächlich zur Bildung jener angenehm riechenden Bestandteile beitragen, die den Geruch und Geschmack des Tabaks erhöhen.

Bei der Fabrikation von Schnupftabak werden die Tabakblätter auf die oben angegebene Weise sauciert, nur verwendet man als Sauce vorzugsweise Ammoniaksalze und wohlriechende Stoffe. Nach dem Saucieren werden die Blätter einem ersten Gärungsverfahren unterworfen, dann gemahlen, gesiebt, nach dem Sieben angefeuchtet und häufig noch einer zweiten Gärung unterzogen. Die Gärung hat zum Zwecke, die Bildung eines dem Schnupftabak eigentümlichen Aromas, die Zerstörung eines Teils des Nikotins, die Entwicklung des Tabakgeruches (Ammoniumkarbonat und Nikotin) und endlich die Umwandlung der stickstoffhaltigen Bestandteile in Ammoniak und in Humuskörper, von denen die dunkelbraune Farbe des Schnupftabaks herrührt. Die Menge des Nikotins beträgt im Schnupftabak ungefähr 2 Proz. und ist darin teils im freien Zustande vorhanden, teils wie das Ammoniak an eine Säure gebunden. Beiden, dem Nikotin- und Ammoniumsalz, verdankt der Schnupftabak seine reizende Wirkung auf die Schleimhaut der Nase.

II. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

§. 106. Die sauerstoffhaltigen nichtflüchtigen Alkaloide stellt man gewöhnlich auf die Weise dar, daß man die betreffenden

Pflanzenteile mit Wasser, dem etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure zugesetzt ist, erschöpft, die Lösung des erhaltenen Alkaloidsalzes durch Eindampfen konzentriert und dann mit Kalk, Ammoniak oder Natriumkarbonat fällt. Der Niederschlag, welcher das Alkaloid enthält, wird gewaschen und getrocknet und hierauf mit Alkohol ausgekocht, der das Alkaloid aufnimmt.

Alkaloide des Opiums.

Das in Indien, Kleinasien, der Türkei und Ägypten erzeugte Opium ist der durch Einschnitte aus den unreifen Samenkapseln des Mohns (*Papaver somniferum*) gewonnene, eingetrocknete Milchsaft, welcher bekanntlich als ein sehr wichtiges Arzneimittel, sowie als ein im Orient beliebtes narkotisches Genußmittel verwendet wird. Es besitzt eine graubraune Farbe und einen nicht unangenehmen, etwas aromatischen und betäubenden Geruch. Es läßt sich leicht brechen und zerfällt im Wasser, wobei sich ein großer Teil zu einer braungelben Flüssigkeit löst. Durch Alkohol wird gutes Opium fast vollständig gelöst (Opiumtinktur).

Das Opium enthält verschiedene Alkaloide, ferner eine indifferente Verbindung, das Meconin, $C_{10}H_{10}O_4$, eine Säure, Meconsäure, $C_7H_4O_7$, mit welcher die Alkaloide verbunden sind, und verschiedene andere Substanzen. Von den Alkaloiden sind die folgenden am besten untersucht:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Papaverin	$C_{21}H_{21}NO_4$
Codein	$C_{18}H_{21}NO_3$	Narcotin	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebain	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narcein	$C_{23}H_{29}NO_9$

Das wichtigste dieser Alkaloide ist das

Morphin oder **Morphium**, $C_{17}H_{19}NO_3 + aq.$ Es krystallisiert in kleinen rhombischen Prismen, schmeckt schwach bitter und reagiert deutlich basisch. In Wasser ist es nur wenig löslich, in Alkohol leicht löslich, in Äther aber nicht. Auch in Lösungen von Alkalien und in Kalkwasser löst es sich leicht, nicht aber in Ammoniak. Das Morphin enthält keinen durch Alkoholradikale ersetzbaren Wasserstoff, ist also eine tertiäre Aminbase. Mit Säuren bildet es gut krystallisierende, sehr bittere Salze, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen. Die gebräuchlichsten Salze sind das chlorwasserstoffsäure Morphin oder Morphin-Hydrochlorid, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3aq.$, das in seideglänzenden Nadeln krystallisiert, und das essigsäure Morphin, $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot C_2H_4O_2$, welches zerfließliche, in Wasser leicht lösliche kleine Nadeln bildet, deren Zusammensetzung nicht genau bekannt ist. Durch Versetzen der Lösung von Morphin oder seinen Salzen mit

Eisenchlorid entsteht eine dunkelblaue Färbung. Wird die schmutzig rot gefärbte Lösung des Alkaloides in konzentrierter Schwefelsäure mit sehr wenig Salpetersäure versetzt, so entsteht eine blutrote Färbung.

Das Morphin scheint in naher Beziehung zum Phenanthren zu stehen, denn beim raschen Destillieren des Morphins mit Zinkstaub entstehen kleine Mengen dieses Kohlenwasserstoffs neben Trimethylamin, Pyridin und anderen organischen Basen.

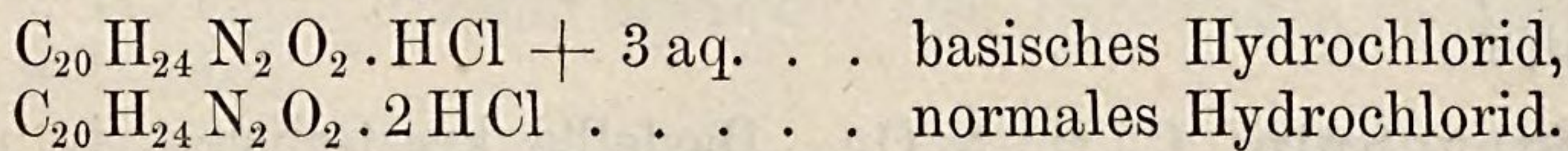
Das Morphin ist ein heftiges Gift. Seine Wirkung auf den menschlichen Organismus stimmt mit der des Opiums im allgemeinen überein und es wird jetzt in der Medizin das Morphin sowie seine Salze häufig statt diesem angewendet.

Alkaloide der Chinaarten.

In den Rinden der Chinabäume (Cinchona) welche in Südamerika einheimisch sind, aber jetzt auch in Ostindien und Java kultiviert werden, kommen mehrere Alkaloide vor, unter denen Chinin und Cinchonin die wichtigsten sind. Jedes derselben geht unter gewissen Einflüssen in eine isomere Base, ersteres in das Chinidin, letzteres in das Cinchonidin über. Die Alkaloide sind in der Rinde mit einer eigentümlichen Säure, der Chinasäure, $C_7H_{12}O_6 = C_6H_7(OH)_4COOH$, verbunden.

Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3aq$. Das Chinin erscheint aus seinen Lösungen in Säuren gefällt als weiße erdige Masse und krystallisiert aus einer ätherischen Lösung in seideglänzenden Nadeln. In Wasser ist es schwer löslich, dagegen etwas löslicher in Wasser, welches Ammoniak oder Kaliumchlorid enthält und leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Lösungen reagieren basisch, drehen das Licht nach links und schmecken äußerst bitter. Das Chinin ist eine tertiäre Diaminbase, denn es verbindet sich mit den Jodiden der Alkoholradikale zu Ammoniumverbindungen.

Als dihydrische Diaminbase verbindet es sich mit Säuren zu zwei Reihen von Salzen: normalen und basischen. So bildet es mit Salzsäure folgende zwei Salze:



Die basischen Salze sind in Wasser schwer löslich, die normalen leicht löslich. Das im Handel vorkommende basische Chininsulfat, $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 + 8aq$., krystallisiert in langen glänzenden Nadeln, welche an der Luft verwitern und zu einem feinen Pulver zerfallen. Es ist in Wasser wenig löslich, löst sich aber leicht auf Zusatz einiger Tropfen von verdünnter

Schwefelsäure, indem es in das normale Salz, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot H_2SO_4$, übergeht. Die Lösung zeigt die Erscheinung der Fluorescenz in hohem Grade. Setzt man zur Auflösung des Chinins oder eines Chininsalzes Chlorwasser und hierauf sogleich einen Überschuss von Ammoniak, so färbt sie sich schön grasgrün, welche Erscheinung man als Reaktion auf Chinin benutzt.

Das Chinin und seine Salze finden als höchst wertvolle Arzneimittel, besonders gegen Wechselfieber, in der Medizin Verwendung.

Cinchonin, $C_{19}H_{22}N_2O$, kommt immer mit Chinin zusammen vor und kann leicht von letzterem getrennt werden, da es sich nur wenig in Alkohol löst und in Äther fast unlöslich ist. Es krystallisiert in glänzenden Prismen, schmeckt sehr bitter und hat grofse Ähnlichkeit mit dem Chinin, steht ihm aber an heilkräftiger Wirkung erheblich nach. Ebenso wie das Chinin liefert das Cinchonin mit jeder Säure zwei Salze: ein normales und ein basisches. Die Cinchoninsalze gleichen denen des Chinins, sind aber leichter in Wasser und Alkohol löslich als die letzteren. Das Cinchonin dreht die Polarisationssebene nach rechts, gibt mit Chlorwasser und Ammoniak behandelt keine Färbung, wie das Chinin.

Bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd geben Chinin und Cinchonin die Basen der Pyridin- und Chinolinreihe.

Chinoidin. Unter diesem Namen wird ein Fiebermittel angewendet, welches man in den Chininfabriken durch Fällung der Mutterlaugen des Chinins mit Alkalien als harzigen, braunen, sehr bitteren Niederschlag erhält. Das Chinoidin enthält die oben erwähnten, dem Chinin und Cinchonin isomeren Basen Chinidin und Cinchonidin, harzartige und verschiedene andere Stoffe.

Alkaloide der Strychnosarten.

In den Früchten und anderen Teilen der Strychnosarten, hauptsächlich in den Krähenaugen oder Samen von *Strychnos Nuxvomica* und den Ignatiusbohnen, den Samen von *Strychnos Ignatius*, sind zwei sehr giftige Alkaloide, das Strychnin und das Brucin, enthalten.

Strychnin, $C_{21}H_{22}N_2O_2$. Daselbe krystallisiert in rhombischen Säulen, schmeckt äufserst bitter und ist in Wasser, wasserfreiem Alkohol und Äther kaum löslich, in wasserhaltigem Alkohol löst es sich reichlicher. Mit Säuren bildet es gut krystallisierende, in Wasser lösliche Salze, die wie das Strychnin höchst bitter schmecken. Das Strychnin läfst sich, selbst in geringen Mengen, leicht erkennen; fügt man nämlich zu Strychnin etwas Kalium-

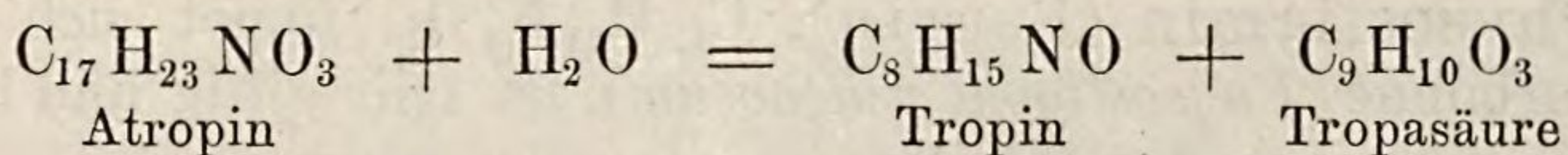
dichromat und dann etwas Schwefelsäure, so tritt eine schön violett-blaue Färbung ein, die allmählich in Rot und dann Gelb übergeht. Mit Methyljodid liefert das Strychnin ein neues Alkaloid, das durch Substitution eines Methylmoleküls für 1 At. Wasserstoff entstanden und nicht giftig ist.

Das Strychnin, wie dessen Salze, gehören zu den stärksten Giften. In Minimaldosen wird es als Arzneimittel angewendet.

Brucin, $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4aq$. Das Brucin ist steter Begleiter des Strychnin, löst sich leichter in Alkohol und Wasser als dieses und ist weniger giftig als daselbe. Mit Säuren bildet es krystallisierbare Salze, welche durch Salpetersäure, wie das freie Alkaloid, schön rot gefärbt werden.

Verschiedene andere Alkaloide.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, findet sich in der Tollkirsche (*Atropa Belladonna*). Es krystallisiert in weißen Krystallnadeln, schmeckt unangenehm bitter und scharf und ist in Wasser und Alkohol löslich. Es ist ein sehr starkes Gift und bewirkt Erweiterung der Pupille, wenn es in die Augen gebracht wird, weshalb es in der Augenheilkunde angewendet wird. Es schmilzt bei 114° und zerfällt. Beim Erwärmen mit Säuren oder Basen zerfällt es in Tropasäure, $C_9H_{10}O_3$, und Tropin, $C_8H_{15}NO$, eine weiße Basis, kann aber auch umgekehrt aus seinen Spaltungsprodukten wiedergewonnen werden:



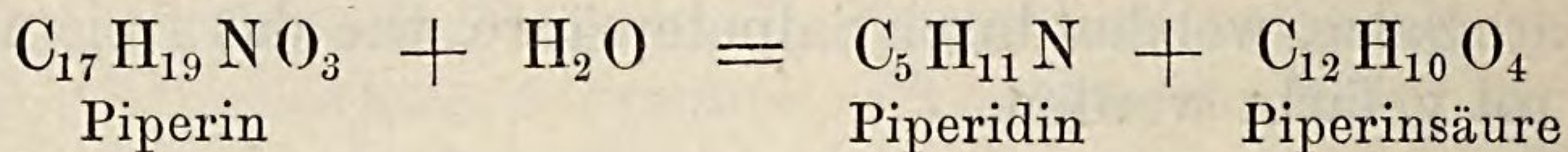
Hyosciamin, **Daturin**, $C_{17}H_{23}NO_3$, isomer mit Atropin, ist in dem Bilsenkraut (*Hyoscyamus niger*) und im Stechapfel (*Datura Stramonium*) enthalten. Es bildet feine, in Wasser lösliche Prismen, schmeckt bitter, ist giftig und bewirkt wie Atropin Erweiterung der Pupille. Es schmilzt bei 109° und wird durch Alkalien und Säuren zu Tropasäure und Tropin zerlegt, aus welchen man, wie erwähnt, Atropin erhalten, also Hyosciamin in Atropin verwandeln kann.

Aconitin, $C_{33}H_{43}NO_{12}$, findet sich im Sturmhut (*Aconitum Napellus*). Es ist ein weißes, körniges Pulver von scharf bitterem Geschmack, welches wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol ist. Es ist sehr giftig.

Veratrin, $C_{32}H_{52}N_2O_8$, findet sich in der weißen Nießwurz (*Veratrum album*) und im Sabadillsamen (*Veratrum Sabadillae*).

Es erscheint als weißes, oder weißlich grünes Pulver, das unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Äther ist und beim Erwärmen mit Schwefelsäure blutrot gefärbt wird. Es ist sehr giftig und erregt in kleinster Menge als Staub oder Lösung in die Nase gebracht, heftiges Niesen.

Piperin, $C_{17}H_{19}NO_3$, ist in den verschiedenartigen Pfefferarten enthalten. Es krystallisiert in farblosen Prismen, ist geruch- und geschmacklos, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Äther. Durch Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Ätzkali wird es in Piperidin und Piperinsäure gespalten:



Das Piperidin, $C_5H_{11}N = (C_5H_{10})''_H N$, ist eine farblose, nach Pfeffer und Ammoniak riechende, bei 106° siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure in Pyridin, C_5H_5N übergeht. Die Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$, bildet hellgelbe, in Alkohol lösliche Nadeln und gibt, mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, Protokatechusäure.

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, findet sich im weißen Senfe (*Sinapis alba*) als sulfocyansaures Salz und ist im freien Zustande nicht bekannt. Seine Salze zerfallen beim Kochen mit Baryt in Sin-kalin (Cholin), $C_5H_{15}NO_2$, und Sinapinsäure, $H_2.H_{11}H_{10}O_5$.

Berberin, $C_{20}H_{17}NO_4 + 5 \text{ aq.}$, ist in der Berberitzenwurzel enthalten und bildet gelbe, bei 120° schmelzende Nadeln.

Physostigmin (Eserin), $C_{15}H_{21}N_3O_2$, findet sich in der Kalabarbohne (*Physostigma venenosum*), ist sehr giftig und bewirkt eine Verengerung der Pupille.

Solanin, $C_{43}H_{71}NO_{16}$, ist in einigen Nachtschattenarten (*Solanum*) und namentlich in den im Dunkeln entstandenen Kartoffelkeimen enthalten. Es krystallisiert in farblosen, in Wasser fast unlöslichen Prismen, schmilzt bei 235° und ist giftig. Es ist ein Glycosid und zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und Solanidin, $C_{25}H_{41}NO$, welches stärker basisch ist als Solanin.

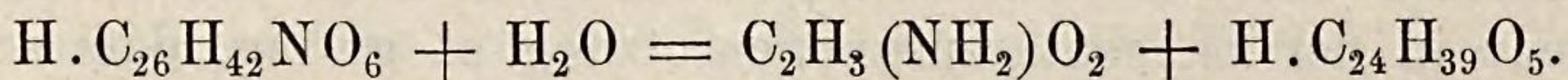
Ähnliche Alkaloide sind: Kolchicin, $C_{17}H_{19}NO_5$, in der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*), bewirkt Erbrechen und Durchfall und ist sehr giftig. Kokain, $C_{17}H_{21}NO_4$, in den Koka-blättern (*Erythroxylon coca*), macht den Körper bei mangelnder Nahrung widerstandsfähig gegen andauernde Strapazen. Delphinin in den Stephanskörnern (*Delphinium staphisagria*) und Digitalin im Fingerhut (*Digitalis purpurea*) wirken lähmend auf

die Herzthätigkeit, Chelidonin im Schöllkraute (*Chelidonium majus*), Kurarin im indianischen Pfeilgift, Emetin in der Brechwurzel (*Radix Ipecacuanhae*).

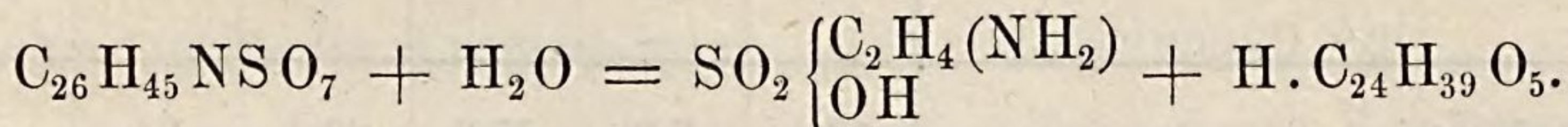
11. Gallenstoffe.

§. 107. Die Galle, welche von der Leber abgesondert wird und sich in der Gallenblase ansammelt, ist eine schleimige, schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmack und eigentümlichem Geruch. Sie enthält 10 bis 14 Proz. feste Bestandteile, namentlich die Natriumsalze der Glykocholsäure und Taurocholsäure, Cholesterin und einige Gallenfarbstoffe. Zur Gewinnung der Säuren wird die Galle, am besten Ochsen-galle, auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, mit Knochenkohle entfärbt und Äther hinzugefügt. Hierbei scheiden sich die Natriumsalze der Säuren als zähe, allmählich krystallinisch werdende Masse ab. Setzt man zu der wässerigen Lösung der Salze verdünnte Schwefelsäure, so scheidet sich nach längerem Stehen die Glykocholsäure aus, während die Taurocholsäure in Lösung bleibt.

Glykocholsäure, $\text{H.C}_{26}\text{H}_{42}\text{NO}_6$, krystallisiert in weißen Nadeln, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, fast nicht in Äther und schmeckt anfangs süßlich, dann bitter. Beim Erhitzen mit Alkalien zerfällt sie unter Wasseraufnahme in Glykoll und Cholsäure, $\text{H.C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_5$:



Taurocholsäure, $\text{C}_{26}\text{H}_{45}\text{NSO}_7$, krystallisiert in weißen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln und zersetzt sich durch Kochen mit Wasser oder Alkalien in Taurin (Amidoäthylsulfonsäure), $\text{C}_2\text{H}_7\text{NSO}_3 = \text{SO}_2 \begin{Bmatrix} \text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2) \\ \text{OH} \end{Bmatrix}$, und Cholsäure:



Beide Gallensäuren geben mit etwas Zucker und Schwefelsäure erwärmt eine charakteristische purpurrote Färbung. Diese sogenannte Pettenkofer'sche Reaktion dient zum Nachweis von Gallensäuren und der Galle.

Cholesterin, $\text{C}_{26}\text{H}_{43}.\text{OH}$, findet sich in der Galle, aus der es sich mitunter in der Form von Gallensteinen ausscheidet, im Gehirn, im Eidotter und in einigen Pflanzen, namentlich den Leguminosen. Es wird aus Gallensteinen durch Auskochen mit

Alkohol und Eindampfen zur Krystallisation gewonnen. Es krystallisiert mit 1 Mol. aq. in perlmutterglänzenden Blättchen, ist in Wasser unlöslich und verhält sich wie ein monohydrischer Alkohol.

Gallenfarbstoffe. Die Farbe der Galle, bei den Fleischfressern bräunlich, bei den Pflanzenfressern grünlich, wird von zwei Farbstoffen bedingt. Bilirubin, $C_{16}H_{18}N_2O_3$, bildet rote Nadeln, die sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Äther, leicht in Chloroform lösen. Alkalien lösen es mit tieforangeroter Farbe. Durch Oxydation geht das Bilirubin in grünes Biliverdin, $C_{16}H_{18}N_2O_4$, über.

12. Eiweißkörper und Leimsubstanzen.

I. Eiweißkörper.

§. 108. **Charakteristik der Eiweißkörper.** Eiweißkörper (Albuminate, Proteinstoffe) nennt man eine Anzahl indifferenter Verbindungen, welche C, H, O, N und S enthalten. Sie sind für das Leben der Tiere von größter Bedeutung, indem besonders bei den höheren Tierformen die Hauptmasse der Organismen aus denselben besteht. Sie fehlen aber auch nie in den Pflanzen, stammen vielmehr schließlic alle aus den letzteren, in deren Organismus sie erzeugt werden, während sie im Tierkörper nur Umwandlungen erleiden. Sie finden sich in den Organismen teils gelöst, teils im festen Zustande und dann entweder organisiert oder amorph.

Die chemische Konstitution dieser Verbindungen ist gänzlich unbekannt. Auch das Molekulargewicht ist so hoch und die Unterschiede in der Elementarzusammensetzung so gering, daß selbst die Aufstellung einer empirischen Formel Schwierigkeiten findet. Die Zusammensetzung der wichtigsten hierher gehörigen Substanzen wird aus folgender Tabelle ersichtlich:

	C	H	N	O	S	Fe
Eieralbumin	53,4	7,0	15,6	22,4	1,6	—
Blutalbumin	53,0	7,1	15,6	23,1	1,2	—
Pflanzenalbumin	53,4	7,1	15,6	23,0	0,9	—
Milchkasein	53,6	7,1	15,7	22,6	1,0	—
Pflanzenkasein (Legumin) . .	51,5	7,0	16,8	24,3	0,4	—
Blutfibrin	52,6	7,0	17,4	21,8	1,2	—
Pflanzenfibrin	53,4	7,1	15,6	22,8	1,1	—
Hämoglobin	53,8	7,3	16,1	21,9	0,5	0,4

Die Eiweissstoffe erscheinen meist in zwei Modifikationen: in einer löslichen und einer unlöslichen. Die erstere geht zuweilen von selbst in die letztere über, oder sie kann in dieselbe künstlich durch Kochen, durch Behandlung mit Säuren oder gewissen Fermenten übergeführt werden. Der Übergang heisst das Gerinnen oder Koagulieren.

Die wässrige Lösung der Eiweiskörper dreht die Ebene des polarisierten Lichts nach links und wird durch Alkohol, Mineralsäuren (mit Ausnahme der Phosphorsäure), Gerbsäure, sowie durch die meisten Metallsalze (Blei-, Cupri- und Mercurisalze) gefällt; die durch die letzteren erzeugten Niederschläge, die sogenannten Metallalbuminate, lösen sich gewöhnlich im Überschuss des Fällungsmittels. Wegen ihrer Eigenschaft, mit Metallen schwerlösliche oder unlösliche Verbindungen einzugehen, benutzt man die Eiweiskörper in Form von Hühnereiweiss oder Milch als Gegengifte bei Metallvergiftungen.

Sämtliche Eiweiskörper lösen sich in Ätzalkalien auf und werden aus diesen Lösungen durch Säuren, aber in veränderter Form gefällt. Die meisten Pflanzensäuren, namentlich konzentrierte Essigsäure, lösen sie beim Erwärmen auf, ebenso Phosphorsäure. In der Lösung bewirken Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid Niederschläge. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure werden die Eiweiskörper violett, durch konzentrierte Salpetersäure gelb und durch eine salpetrige Säure haltende Lösung von Mercurinitrat, das sogenannte Millonsche Reagens, (bei 100°) rot gefärbt. Beim Erhitzen schmelzen sie, zersetzen sich unter Aufblähen, Schwärzung und Verbreitung eines Geruchs nach verbranntem Horn, und hinterlassen eine lockere Kohle und zuletzt eine Asche, welche hauptsächlich aus Calciumphosphat besteht. Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure liefern sie sämtliche Fettsäuren bis zur Kapronsäure; sodann die Aldehyde der meisten dieser Säuren, Benzoesäure und Bittermandelöl. Die Eiweiskörper gehen unter günstigen Verhältnissen leicht in Fäulnis über, wobei sie eckelhaft riechende Produkte geben.

Man teilt die Eiweiskörper in vier Abteilungen ein:

1. Albumine oder Eiweiskörper, welche durch Erwärmung ihrer Lösung auf 60 bis 70° gerinnen (koagulieren).

2. Kaseine, welche beim Erhitzen nur unvollständig, dagegen leicht und vollständig durch Einwirkung von Fermenten, besonders durch die Schleimhaut des Kälbermagens (Lab), gerinnen.

3. Fibrine, welche gerinnen, sobald sie dem Einflusse des lebenden Organismus entzogen werden.

4. Proteide, welche in einen Eiweiskörper und eine andere Verbindung zersetzt werden können.

§. 109. Albumine.

Eieralbumin. Das lösliche Eiweiß stellt man dar, indem man das Weiße der Hühnereier mit Wasser verdünnt, filtriert, die Lösung bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet und den Rückstand zur Entfernung von Fett mit Alkohol und Äther behandelt. Das lösliche Eiweiß bildet eine durchscheinende, gelbliche, amorphe Masse, die im Wasser zuerst aufquillt und später sich löst. Es kann im trockenen Zustande auf 100° und darüber erwärmt werden, ohne daß es dadurch seine Löslichkeit verliert. Die Lösung des Eiweißes ist geruch- und geschmacklos, schwach opalisierend und neutral reagierend; bei 60 bis 75° gerinnt sie vollständig zu einer undurchsichtigen weißen Masse. Die Gerinnung wird durch Gegenwart freier Alkalien verhindert. Eine Eiweißlösung wird ferner durch Alkohol, Gerbsäure, sowie durch die meisten Mineralsäuren und Metallsalze gefällt.

Das unlösliche Eiweiß erhält man, wenn man das Weiße der Hühnereier kocht, das koagulierte Eiweiß auswäscht und trocknet. Es ist im frisch gefällten Zustande weiß und wird beim Trocknen gelb und hornartig.

Das Eiweiß dient unter vielerlei Formen als Nahrungsmittel. Sonst benutzt man es wegen seiner Eigenschaft, in der Siedehitze zu gerinnen und die in der Flüssigkeit suspendierten Schmutzteilchen einzuschließen, zum Klären trüber Flüssigkeiten, ferner in der Photographie, im Kattundruck als Beize, zum Appretieren, als Klebmittel beim Vergolden, als Bindemittel für Ultramarin und ähnliche Farbmaterien, mit Kalk vermengt als Kitt.

Eier. Wir ziehen hier nur die Hühnereier in Betracht. Das Hühnerei besteht aus der Eischale, etwa 10 Proz. vom Gewichte des Eies betragend, unter welcher sich ein zartes weißes Häutchen befindet, welches nur an dem stumpferen Ende des Eies nicht dicht an der Schale liegt, sondern hier einen mit Luft erfüllten Raum läßt. Innerhalb dieses Häutchens liegt in großen häutigen Zellen das Eiweiß, etwa 60 Proz. vom Gewichte des Eies; auf dieses folgt der innerste Teil des Eies, das von einer eigenen Haut eingeschlossene Eigelb oder der Eidotter, etwa 30 Proz. vom Gewichte des Eies.

Das Eiweiß im Hühnerei enthält etwa 12 Proz. Albumin, größtenteils als Natriumalbuminat in Wasser gelöst, außerdem eine kleine Menge von Fett, Traubenzucker, Chloride und Phosphate der Alkalimetalle, Calcium- und Magnesiumphosphat und andere Salze.

Das Eigelb enthält ungefähr 15 Proz. Vitellin (s. unten) und etwa 21 Proz. eines rotgelben, aus Palmitin und Olein zusammengesetzten fetten Öles (Eieröl); das letztere schwimmt in der Gestalt von gelben Tröpfchen in der Lösung des Eiweißkörpers und kann aus dem Dotter durch Schütteln mit Äther oder, nach dem Hartkochen des Dotters, durch starkes Pressen erhalten werden. Die unorganischen Bestandteile sind dieselben wie die des Eiweißes, nur sind die Kaliumsalze und Phosphate vorwaltend und enthält das Eigelb außerdem noch Eisen.

Die Eischale besteht aus 95 Proz. Calcium- und Magnesiumkarbonat, 1 Proz. Calcium- und Magnesiumphosphat und 4 Proz. organischer Substanz, die bei Auflösung der Schale in Salzsäure ungelöst bleibt. In der Schale finden sich kleine Poren, durch welche Luft in das Innere des Eies zu dringen vermag, die allmählich eine Veränderung (Fäulnis) des Inhalts bewirkt. Verstopft man diese Öffnungen, indem man die Eier in sehr dünne Kalkmilch legt oder sie mit einer Lösung von Wasserglas, Kolloidum oder Öl bestreicht, so halten die Eier viel länger, weil hierdurch das Eindringen der Luft verhindert wird.

Blutalbumin oder Serumalbumin. Auch aus dem Blutserum wird lösliches Eiweiß dargestellt, indem man dasselbe mit viel Wasser verdünnt, dann vorsichtig Essigsäure zusetzt, um andere Eiweißkörper zu fällen und die filtrierte Flüssigkeit bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur verdunstet. Das so erhaltene Eiweiß bildet eine gummiartige Masse und unterscheidet sich von dem Eieralbumin vorzüglich dadurch, daß es durch Alkohol aus seinen Lösungen zwar gefällt wird, aber ohne sogleich seine Löslichkeit in Wasser dadurch einzubüßen; erst allmählich wird es dabei koaguliert (unlöslich). Das Blutalbumin wird wie das Eieralbumin verwendet.

Pflanzenalbumin. Das Pflanzenalbumin fällt beim Aufkochen der Pflanzensäfte in Flocken und Klumpen nieder. Das sich ausscheidende Eiweiß schließt aber verschiedene in den Pflanzensäften suspendierte Körper, namentlich häufig Chlorophyll ein und ist daher nicht rein. Das Pflanzeneiweiß stimmt in seinen Eigenschaften mit dem tierischen Eiweiß überein.

§. 110. Kaseine.

Tierischer Käsestoff (Kasein). Der tierische Käsestoff kommt in der Milch aller Säugetiere gelöst vor.

Den löslichen Käsestoff erhält man durch Abdampfen von abgerahmter Milch bei niederer Temperatur (unter 50°), Behandlung des Rückstandes mit Äther zur Entfernung von Fett, Auflösen in Wasser und Fällen mit Alkohol. Es stellt eine amorphe, gelbliche Masse dar, von fadem Geschmack, die sich in Wasser zu einer gelben, schleimigen Flüssigkeit löst, welche sehr rasch in Fäulnis übergeht. Diese Lösung gerinnt beim Kochen nicht, in offenen Gefäßen aber abgedampft überzieht sie sich mit einer weißen Haut, die weggezogen, sich immer wieder erneuert und aus unlöslich gewordenem Käsestoff besteht (Milchhaut). Durch Alkohol, Gerbsäure, Mineralsäuren und Metallsalze wird er wie das Eiweiß gefällt, unterscheidet sich aber von diesem dadurch, dass er auch durch organische Säuren (Essigsäure), sowie durch Lab (Schleimhaut des Kälbermagens) gefällt wird. Durch organische Säuren wird der gefällte Käsestoff wieder gelöst.

Den unlöslichen Käsestoff erhält man durch Fällen desselben aus abgerahmter Milch mittels Essigsäure, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser, Auspressen desselben und Behandlung mit Äther. Er ist frisch gefällt eine weiße, flockige Masse, die getrocknet hart, hornartig, gelblich und pulverisierbar wird. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in kohlensauren und ätzenden Alkalien und in Natriumphosphat. Aus dieser Lösung scheiden Säuren den Käsestoff als Niederschlag ab.

Der Käsestoff ist ein Hauptbestandteil der Milch und des Käses, welche als Nahrungsmittel dienen. Man wendet ihn ferner zur Bereitung von Kitt, als Bindemittel für Farben u. s. w. an.

Milch. Die Milch besteht aus einer Auflösung von Käsestoff, Eiweiß, Milchzucker und verschiedenen Salzen in Wasser, in welcher kleine Fettkügelchen umherschwimmen. Die letzteren sind es, die durch ihre Masse die Milch undurchsichtig machen und ihr das Ansehen einer Emulsion geben.

Kuhmilch, welche als die allgemeinste Anwendung findende Milchgattung hier zunächst in Betracht kommt, hat ein Volumgewicht von 1,026 bis 1,033 und durchschnittlich folgende Zusammensetzung:

Käsestoff	4,0	} 13 Proz.
Albumin	0,5	
Butter	4,0	
Milchzucker	4,0	
Aschenbestandteile	0,5	
Wasser	87,0	
	100,0	

Unter den Aschenbestandteilen finden sich die Chloride und Phosphate der Alkalien, Calcium- und Magnesiumphosphat u. a.; vorherrschend sind die Kaliumsalze.

Die frische Milch zeigt in der Regel eine neutrale oder schwach alkalische Reaktion. Läßt man die Milch einige Zeit ruhig stehen, so steigen die leichteren Fettkügelchen in die Höhe, bilden auf der Oberfläche den sogenannten Rahm oder die Sahn e. Bei längerem Stehenlassen der Milch erleidet der Käsestoff eine freiwillige Zersetzung, wobei sich ein Ferment entwickelt, das die Umwandlung des Milchzuckers in Milchsäure veranlaßt. Die gebildete Säure macht die Milch sauer und bewirkt, wie jede andere Säure, die Ausscheidung des Käsestoffs, das Gerinnen oder Stocken der Milch. Am schnellsten tritt die Säurebildung, mithin auch das Gerinnen der Milch zur Sommerzeit und wenn die Milch, wie z. B. bei weiterem Transport derselben, stark bewegt wird, ein. Man kann das Gerinnen auf längere Zeit verhüten, wenn man die Milch sofort kühl stellt oder wenn man sie täglich aufkocht, weil dadurch die Luft, welche auf den Käsestoff zersetzend einwirkt, ausgetrieben wird; kocht man aber schon etwas saure Milch, so gerinnt sie augenblicklich. Auch durch Zusatz von etwas saurem Natriumkarbonat kann das Gerinnen einige Zeit aufgehalten werden, da dieses die entstehende Milchsäure neutralisiert.

Die häufigste Verfälschung der Milch besteht im Abrahmen und in der Verdünnung mit Wasser. Um die Güte der Milch zu prüfen, bedient man sich gewöhnlich des Rahmmessers (Kremometers), der aus einem schmalen Glaszylinder besteht, welcher in 100 Teile geteilt ist. Füllt man denselben bis zum obersten Teilstrich mit der zu prüfenden Milch und läßt ihn 24 Stunden lang ruhig stehen, so erfährt man, wie viel Rahm 100 Volumteile Milch geben. Gute Kuhmilch liefert am Rahmmesser 10 bis 14° Rahm. Verfälschungen der Milch mit Stärkemehl, Mehl und anderen stärkehaltigen Substanzen erkennt man durch Zusatz von Jodtinktur.

Die im Handel vorkommende kondensierte Milch (Milch-extrakt) wird durch Eindampfen der Milch unter Zusatz von Zucker erhalten.

Die Milch hat eine ähnliche Zusammensetzung wie das Blut, enthält alle zum Leben erforderlichen Stoffe und dient deshalb vorzugsweise als Nahrungsmittel; man benutzt sie ferner zum Anstreichen der Wände, zum Entfärben und Klären von Flüssigkeiten und zur Bereitung von Butter, Käse und Molken.

Butter, Käse und Molken. Läßt man Milch an kühlen Orten stehen, so findet das Gerinnen der Milch erst statt, nachdem sich die meisten Fettkügelchen oben angesammelt haben. Dieser Rahm (saurer Rahm) dient zur Darstellung der Butter. Man setzt ihn zu diesem Behufe in einem Fasse oder einer Trommel einer rüttelnden Bewegung aus; durch die anhaltende Bewegung stoßen die Kügelchen aneinander und verschmelzen zu Klümpchen. Die Operation des Butterns gelingt am besten bei einer Temperatur von 20 bis 22°; ist der Rahm zu kalt, so erfolgt kein Verschmelzen der Fettkügelchen, ist er zu warm, so bilden sich kleine Körner und man erhält eine weiße, undurchsichtige, sehr weiche Masse, welche in der Kälte zwar hart, aber nicht gelb und durchscheinend wird, wie gute Butter. Die von der Butter abgeschiedene Flüssigkeit, die Buttermilch, ist ein Gemenge von geronnenem Käsestoff, Milchsäure, Milchsucker, Butterklümpchen und Wasser. Die so erhaltene Butter besteht nicht bloß aus Fett, sondern enthält noch etwa $\frac{1}{6}$ ihres Gewichtes an Buttermilch. Das Butterfett enthält die Glyceride der Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Kapronsäure, Kaprinsäure, Kaprylsäure und Buttersäure. Bleibt Butter längere Zeit an der Luft stehen, so geht der Käsestoff der eingeschlossenen Buttermilch in Fäulnis über und werden kleine Mengen von den flüchtigen Fettsäuren (Buttersäure, Kapronsäure etc.) in Freiheit gesetzt, welche der Butter eine saure Reaktion und einen kratzenden (ranzigen) Geschmack erteilen. Die Buttermilch muß deshalb entfernt werden, was durch wiederholtes Kneten der Butter mit Wasser geschieht. Kocht man ranzig gewordene Butter mit der doppelten Menge Wasser einige Male auf, so werden die genannten Säuren aus ihr entfernt und die Butter zeigt nach dem Erkalten wieder einen angenehmen Geschmack. Man verhütet das Ranzigwerden der Butter durch Zusatz von Kochsalz oder durch Schmelzen (Auslassen des Schmalzes), in welcher letzterem Falle Käsestoff und Wasser, also die Bedingungen der Verderbnis, entfernt werden.

Wenn man die verdickte saure vom Rahme befreite Milch durch ein Tuch gießt, so bleibt der ausgeschiedene Käsestoff mit den nicht in den Rahm übergegangenen Fettkügelchen auf dem Tuche und eine saure Flüssigkeit, die sauren Molken, läuft durch. In den sauren Molken befinden sich die Salze der Milch, Milchsäure, Milchsucker und noch ein kleiner Anteil Käsestoff aufgelöst. Der ausgepresste Käsestoff ist das Material, aus dem die mageren Käse (Handkäse) dargestellt werden; die sauren Molken werden als Viehfutter benutzt.

Setzt man zu frischer Milch vorsichtig soviel Säure (Essigsäure oder Weinsäure), bis die Koagulation derselben eintritt, so schmeckt die vom ausgeschiedenen Käsestoff ablaufende Flüssigkeit nicht sauer und heißt dann süße Molken. Die Koagulation der frischen Milch zum Behufe der Darstellung der sogenannten fetten Käse geschieht im grossen in der Regel mittels Lab. Man erwärmt die Milch bis 50° und bringt dazu in Wasser eingeweichte Streifen von Labmagen. Der sich abscheidende Käsestoff hüllt das Fett ein und nimmt zugleich die grösste Menge der Phosphate mit. Er wird zwischen Tüchern geprefst, gesalzen und im Keller durch längere Zeit aufbewahrt. Das Kochsalz setzt man teils als

Würze bei, teils deswegen, damit von ihm Wasser angezogen wird, und der Käse mehr Festigkeit erlangt. Beim Liegen, dem Reifen des Käses, wird die in ihm eingeschlossene Butter durch den Einfluß des Käsestoffs in flüchtige Fettsäuren (Buttersäure, Baldriansäure und Kapronsäure) verwandelt, welche dem Käse seinen eigentümlichen Geruch und Geschmack verleihen. Die größeren oder kleineren hohlen Räume, welche man an der Schnittfläche mancher Käsesorten, z. B. dem Emmenthaler und Schweizerkäse bemerkt, rühren von dem Kohlensäureanhydrid her, das im Käse sich entwickelt, der wenig ausgepresst wurde, mithin eine gewisse Quantität Molken eingeschlossen hat. Der Milchzucker zersetzt sich nämlich während des Reifens des Käses in Kohlesäureanhydrid und Milch- und Buttersäure.

Die süßen Molken dienen zur Darstellung des Milchzuckers (s. S. 109) und finden, namentlich aus Ziegenmilch bereitet, arzneiliche Anwendung in den Molkenkuren.

Pflanzenkäsestoff oder Legumin. Der Pflanzenkäsestoff findet sich hauptsächlich in den Samen der Hülsenfrüchte (Leguminosen), ferner in vielen ölreichen Samen, wie den Mandeln. Man stellt ihn dar, indem man Bohnen, Erbsen oder Linsen in warmem Wasser aufquellen läßt, damit zu einem Brei zerreibt, mit Wasser verdünnt, das Stärkemehl absetzen läßt und aus der dekantirten Flüssigkeit das Legumin durch Essigsäure fällen. Der Pflanzenkäsestoff besitzt Eigenschaften, welche fast ganz denen des Käsestoffs der Milch gleich sind.

In den Mandeln ist noch ein vom Legumin verschiedener eiweißartiger Pflanzenstoff, das Emulsin, enthalten, welches ein sehr wirksames Ferment für Amygdalin (vergl. S. 155) und Salicin ist.

§. 111. Fibrine.

Blutfibrin. Das Blutfibrin kommt im Blute selber nicht vor, sondern bildet sich erst durch Verbindung zweier in demselben enthaltenen Körper, des Fibrinogens und des Fibrinoplastins und zwar nach dem Tode (Totenstarre) oder ausserhalb des Organismus.

Man erhält das Blutfibrin, wenn man frisches Blut während des Erhaltens quirlt oder schlägt und die fadenartige Masse, welche sich am Quirl anhängt, in Leinwand eingeschlossen, mit Wasser wäscht, bis die rote Farbe verschwunden ist. Es stellt im feuchten frischen Zustande eine gelblichweisse, elastische faserige, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche Masse dar. Getrocknet bildet es eine hornartige, in Wasser aufquellende Masse.

Das Fibrin ist in salzsäurehaltigem Wasser unlöslich, dagegen löst es sich in Salpeterlösung, sowie der anderer Alkalisalze.

Muskelfibrin oder **Myosin** ist der Hauptbestandteil des Muskelfleisches und wird aus demselben durch salzsäurehaltiges Wasser von $\frac{1}{10}$ Proz. Säuregehalt ausgezogen; die Lösung, durch ein Alkali neutralisiert, erstarrt zu einem gallertartigen Brei, aus dem sich allmählich das Muskelfibrin in Flocken absetzt. Es löst sich in zehnprozentiger Kochsalzlösung und ist durch seine vollständige Löslichkeit in salzsäurehaltigem Wasser und seine Unlöslichkeit in Salpeterlösung vom Blutfibrin unterschieden. Durch konzentrierte Salzsäure wird es wie auch alle anderen Eiweißkörper in eine ähnliche Substanz, Syntonin, umgewandelt.

Fleisch. Das Fleisch besteht aus langen, fein der Quere nach gestreiften, regelmässig nebeneinander gelagerten, zu grösseren oder kleineren Bündeln vereinigten Muskelfasern, die mit Zellgewebe, Nerven und Adern durchwebt, von Fett und einer wässerigen Flüssigkeit, der Fleischflüssigkeit, innig durchdrungen und durch Sehnen mit den Knochen verbunden sind. Die Bestandteile des Fleisches variieren nach den verschiedenen Tieren, dem Alter und der Nahrung derselben. Für den Nahrungswert des Fleisches ist insbesondere die Art der Ernährung der Tiere von grosser Wichtigkeit. Bei guter Ernährung nimmt nämlich der Wassergehalt des Fleisches ab und die festen Nahrungsstoffe zu, indem ein Teil des Wassers durch Fett ersetzt wird. So zeigte das Fleisch eines fetten und mageren Ochsen folgende prozentische Zusammensetzung:

	vom fetten		vom mageren Ochsen
Fett	23,9	61 Proz.	8,0
Muskelfaser	35,6		30,6
Aschenbestandteile	1,5		1,4
Wasser	39,0		60,0
	100,0		100,0

Das Fleisch des fetten Ochsen enthält mithin 21 Proz. mehr feste Nahrungsstoffe als das Fleisch des ungemästeten Tieres. Nach anderen Versuchen beträgt der mittlere Gehalt des mageren Fleisches an festen Nahrungsstoffen nur 25 Proz. Im Fleisch von gutem Mastvieh erhält demnach der Konsument vom Fleischer bei gleichem Gewichte 21 bis 36 Proz. mehr trockene tierische Masse als in dem von ungemästetem Vieh.

Die Aschenbestandteile des Fleisches bestehen aus den Chloriden, Sulfaten und Phosphaten der Alkalimetalle, den Phosphaten des Calciums und Magnesiums und Eisenoxyd; die auflöslichen Salze sind vorzugsweise Kaliumsalze (saures Kaliumphosphat), während in den auflöslichen Salzen des Blutes die Natriumsalze (Natriumchlorid) vorwiegen.

Behandelt man 100 Teile zerhacktes frisches Ochsenfleisch wiederholt mit Wasser, so lösen sich 6 Teile fester Substanz auf. Von diesen sind 3 Teile Albumin und 3 Teile sonstige, nicht gerinnende Fleischbestandteile. Die erhaltene Flüssigkeit (Fleischflüssigkeit oder Fleischsaft) ist von anhängendem Blute rötlich gefärbt, reagiert sauer und sondert beim Erhitzen zum Sieden eine schaumige Masse ab, die aus geronnenem Eiweiß und Hämoglobin (s. S. 214) besteht. Die von dem Gerinnsel getrennte saure Flüssigkeit (Fleischbrühe) enthält Kreatin, Kreatinin, Sarcin, Xanthin (s. S. 128 und 129), Fleischmilchsäure, $\frac{4}{5}$ aller Salze des Fleisches und noch andere, zum Teil nicht näher bekannte Substanzen.

Um als Genußmittel zu dienen, wird das Fleisch teils gekocht, teils gebraten.

Beim Kochen des Fleisches wird dasselbe in der Regel mit kaltem Wasser angestellt, dieses alsdann zum Sieden erhitzt und solange darin erhalten, bis das Fleisch gar ist. Hierbei entzieht das Wasser dem Fleische anfangs einen Teil seiner löslichen Bestandteile. Dieses Auslaugen wird aber bald unterbrochen, denn sowie die Hitze auf 60 bis 70° gestiegen ist, gerinnt in den äußeren Schichten des Fleisches das Eiweiß und verhindert nun, indem es die Kanäle verstopft, das Eindringen des Wassers, und damit die Entfernung der löslichen Fleischbestandteile. Beim Kochen wirkt ferner das Wasser auch auf die leimgebenden Substanzen und verwandelt dieselben in Leim.

Bei kurzem Kochen erhält man ein saftiges, wohlschmeckendes und nahrhaftes Fleisch, bei längerem Kochen dagegen wird die Muskelfaser hornartig, geschmacklos und unverdaulich. Das gekochte Fleisch enthält vorzugsweise das Fibrin, einen Teil des Albumins im geronnenen Zustande, die unlöslichen Salze und den nicht extrahierten Teil der im Wasser löslichen Substanzen. Die Fleischbrühe hingegen enthält verändertes Fibrin, den extrahierten Teil der löslichen Fleischbestandteile und Leim. Das in Lösung übergegangen gewesene Eiweiß sammelt sich beim Kochen im geronnenen Zustande auf der Oberfläche in grauen Flocken und wird in der Regel abgeschäumt. Vorhandenes Fett bleibt größtenteils im Zusammenhange mit dem Fleische, ein kleinerer Teil davon schwimmt auf der Fleischbrühe. Gekochtes Fleisch und Fleischbrühe zusammen geben ein vorzügliches Nahrungsmittel, jedes für sich ist als Nährstoff mangelhaft. Wie man sieht, hat man es ganz in seiner Gewalt, die löslichen Bestandteile des Fleisches mehr in diesem zurückzuhalten oder mehr in die Fleischbrühe übergehen zu lassen. Will man vorzüglich das gekochte Fleisch verwenden, so legt man zweckmäßig das Fleisch in siedendes Wasser, unterhält das Sieden einige Minuten lang und läßt es dann an einer Stelle des Herdes, wo es nur etwa 70° heiß bleibt, einige Stunden stehen. Hierbei gerinnt das in der äußeren Fleischschicht befindliche Eiweiß und bildet eine Hülle, welche das Eindringen des Wassers ins Innere verhindert und die löslichen Teile einschließt. Will man umgekehrt eine gute und reichliche Fleischbrühe gewinnen, so legt man das Fleisch in kaltes Wasser, erhitzt es sehr langsam zum Sieden und preßt nach minutenlangem Aufwallen aus. Nach dem Durchseihen braucht sie nur mit Kochsalz und den anderen Zuthaten, womit man die Fleischbrühe gewöhnlich würzt, versetzt zu werden. Das zurückbleibende vollkommen ausgelaugte Fleisch ist gänzlich geschmacklos und zur Ernährung untauglich.

Dampft man die Fleischbrühe im Wasserbade ab, so erhält man eine dunkelbraune, weiche Masse, welche mit Wasser, dem man etwas Kochsalz zusetzt, eine wohlschmeckende Fleischbrühe gibt und unter dem Namen Fleischextrakt im Handel vorkommt. Auf Veranlassung v. Liebig's wird solches Fleischextrakt in Südamerika, wo Tausende von Ochsen und Schafen nur der Haut wegen geschlachtet werden, fabrikmässig bereitet und nach Europa gebracht. In kleinen Quantitäten den Suppen zugesetzt, verbessert es dieselben erheblich.

Beim Braten des Fleisches wird daselbe durch bloße Einwirkung der Wärme, mit oder ohne Zusatz von Fett gar gemacht, daher keine Fleischbrühe gewonnen. Durch die starke Hitze wird schnell eine wenig durchdringliche Hülle um das Fleisch gebildet, und es verbleibt infolgedessen der grösste Teil der Fleischflüssigkeit im Innern desselben. Mit Ausnahme von verdampfendem Wasser und einiger riechenden Substanzen geht nichts von dem Fleische verloren, da man die ausfließende Fleischflüssigkeit und das ausgebratene Fett als Sauce zu dem Braten genießt. Geht während des Bratens zuviel der Fleischflüssigkeit in die Sauce über, so wird das Fleisch zähe und hart.

Pflanzenfibrin. Das Pflanzenfibrin ist der Hauptbestandteil des namentlich in den Samen der Getreidearten enthaltenen Klebers, dessen Gewinnung S. 114 mitgeteilt ist. Man erhält es durch Behandlung des Klebers mit Alkohol, wodurch derselbe in das in Alkohol unlösliche Pflanzenfibrin und einen darin löslichen Körper, den Pflanzenleim, zerlegt wird.

Das Pflanzenfibrin stellt eine grauweiße, elastisch zähe, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche Masse dar, die in verdünnten Alkalien leicht löslich ist und dann durch Neutralisieren mit Essigsäure gefällt wird. Auch in sehr verdünnter Salzsäure ist es löslich. Beim Keimen der Pflanzen geht das Pflanzenfibrin in einen löslichen, noch nicht rein dargestellten, den Eiweiskörpern ähnlichen Stoff über, Diastas genannt. Die Diastase ist in Wasser löslich, die Lösung gerinnt nicht beim Erhitzen, Alkohol aber fällt die unreine Verbindung in Flocken. Sie vermag große Mengen von Stärke in Dextrin und Zucker zu verwandeln (vgl. S. 118). Sie ist im Malz und Malzauszug enthalten. Das Brot verdankt seinen Nahrungswert ganz besonders dem Gehalt an Kleber.

§. 112. Proteide.

Hämoglobin, der Farbstoff der roten Blutkörperchen, wird dadurch erhalten, daß man durch Schlagen defibriniertes Blut mit einer dreiprozentigen Kochsalzlösung stehen läßt, die niedergefallenen Blutkörperchen mit Äther auszieht und durch Zusatz von Alkohol das Hämoglobin niederschlägt. Es ist ein blutrotes, krystallinisches Pulver, enthält $\frac{1}{2}$ Proz. Eisen und hat die Eigenschaft, einige Gase zu binden. So ist der krystallisierte Blutfarbstoff bereits Oxyhämoglobin und gibt eine hellrote Lösung,

welche beim Durchleiten von Kohlensäureanhydrid dieses Gas aufnimmt und dunkelrot wird. Die rote Lösung zeigt im Spektroskop zwei charakteristische Absorptionsstreifen zwischen den Fraunhoferschen Linien *D* und *E*, die durch ein gelbgrünes Band getrennt sind. Durch reduzierende Mittel (Ammoniumsulfid) wird es in Hämoglobin verwandelt, das nur einen einzigen Absorptionsstreifen zeigt, der zwischen denen des Oxyhämoglobins liegt. Mit Luft geschüttelt, zeigt es die Streifen wieder. Kohlenoxydgas treibt den Sauerstoff aus Oxyhämoglobin aus und bildet Kohlenoxydgashämoglobin, welches ebenfalls zwei charakteristische Streifen hat (Nachweis bei Kohlenoxydgasvergiftungen). Die Giftigkeit von Kohlenoxyd und ebenso von Stickstoffoxyd und Blausäure beruht darauf, daß diese Gase mit Hämoglobin Verbindungen bilden, welche noch beständiger sind als das Oxyhämoglobin. Im Vakuum werden die Gase vom Hämoglobin wieder abgegeben.

Durch Behandlung mit Säuren und Alkalien spaltet sich das Hämoglobin in Eiweiß und in einen 9 Proz. Eisen enthaltenden braunen Farbstoff, Hämatin: $C_{34}H_{34}FeN_4O_5$. Behandelt man Blut oder Hämoglobin mit Eisessig und einem Körnchen Kochsalz in mässiger Wärme, so scheiden sich aus der schwarzroten Lösung allmählich dunkelrot gefärbte Krystalle (Häminkrystalle) aus, die Chlorwasserstoffhämatin sind; es ist dies eines der sichersten Mittel zur Erkennung der Blutflecken in Kriminalfällen (Häminprobe).

Vitellin, der im Eidotter vorkommende Eiweißkörper, enthält Phosphor und wird durch warmen Alkohol in Eiweiß und Lecithin zerlegt. Lecithin oder Protagon, $C_{42}H_{84}NPO_9$, ist der charakteristische Bestandteil des Gehirns und wird aus diesem oder aus Eidotter durch Ausziehen mit Alkoholäther und umständliches Reinigen isoliert. Es krystallisiert in Nadelchen und wird beim Behandeln mit Säuren und Basen in Fettsäuren (Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure), Glycerinphosphorsäure und Neurin, $C_5H_{13}NO$, gespalten. Es kann also als ein Fett angesehen werden, welches zwei Fettsäureradikale und statt des dritten den mit Neurin verbundenen Phosphorsäurerest enthält.

Cholin (s. S. 202), Trimethyloxyäthylammoniumhydroxyd, $C_5H_{15}NO_2 = \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ C_2H_4(OH) \end{matrix} N.OH$, wird aus Eidotter oder synthetisch durch Vereinigung von Trimethylamin mit Äthylenoxyd dargestellt. Sein Anhydrid ist das Neurin, $C_5H_{13}NO = (CH_3)_3 N \begin{matrix} \diagup C_2H_4 \\ | \\ O \end{matrix}$, welches durch vorsichtige Oxydation in Oxy

neurin oder Betain, $C_5H_{11}NO_2 = (CH_3)_3N \begin{array}{c} \nearrow C_2H_2O \\ | \\ O \end{array}$, übergeht.

Daselbe kann auch aus Trimethylamin und Monochloressigsäure erhalten werden, kommt in kleiner Menge in der Runkelrübe (*Beta vulgaris*) vor und bildet zerfließliche Krystalle von basischen Eigenschaften.

Peptone nennt man die ersten Umwandlungsprodukte der Eiweißkörper, welche sich aus denselben bei der Verdauung, durch die Wirkung des im sauren Magensaft enthaltenen Ferments Pepsin bilden. Die Peptone sind in der Zusammensetzung von den Eiweißkörpern nicht sehr unterschieden, lösen sich in Wasser leicht und werden durch Kochen nicht gefällt. Man kann Pepton aus frischem Fibrin dadurch darstellen, daß man dasselbe mit Magensaft bei 35° stehen läßt, nach geschehener Verdauung filtriert und die Lösung mit Alkohol fällt. Pepsin wird am besten aus Schweinemagen gewonnen und ist schwierig zu reinigen. Man benutzt es als wirksames Mittel bei schwacher Verdauung.

II. Leimsubstanzen.

§. 113. **Charakteristik der Leimsubstanzen.** Zu den Leimsubstanzen oder leimgebenden Stoffen gehören die mittleren Partien der Haut (Lederhaut), die Sehnen des Fleisches, die Bänder der Knochen, der Knochenknorpel, die Wände der Adern und anderer Gefäße, die inneren Schleimhäute, die Zellen des Fettgewebes und viele andere Teile des Tierkörpers. Sie sind als Umwandlungsprodukte der Eiweißkörper zu betrachten, sind diesen in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten ähnlich und werden deshalb Albuminoide genannt. Die Leimsubstanzen sind in Wasser unlöslich, geben aber bei längerem Kochen damit Leim, d. h. einen in heissem Wasser löslichen und bei dessen Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrenden Körper. Der Leim und die leimgebenden Stoffe sind von den Eiweißkörpern sowohl durch diese Eigenschaft wie durch ihre Nichtfällbarkeit durch Salpetersäure, Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid unterschieden.

Man unterscheidet zweierlei Arten von Leim, nämlich den Knochenleim und den Knorpelleim.

§. 114. **Knochen und Knochenleim.** Die Knochen bestehen zu $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes aus organischen Substanzen, wie Knochenknorpel, Fett und dergl., und zu $\frac{2}{3}$ aus unorganischen Salzen,

welche man Knochenerde, Knochenasche nennt; in den weniger festen Knochen und denen jüngerer Tiere ist weniger Knochenerde enthalten. Die Analyse der Knochen eines erwachsenen Menschen ergab:

Leimgebende Substanz	32	} 33 Proz.
Fett	1	
Calciumphosphat	57	} 67 Proz.
Calciumkarbonat	8	
Calciumfluorid	1	
Magnesiumphosphat	1	
		100

In den Zähnen erhöht sich der Gehalt an Knochenerde über 70 Proz. und das Email der Zähne besteht fast ganz aus letzterer.

Kaltes Wasser löst von den Knochen nichts auf; kocht man sie mit Wasser, so wird außer dem Fette nur die in den äußeren Teilen liegende Knorpelsubstanz als Leim ausgezogen. Vollständig erfolgt diese Ausziehung nur, wenn man die Knochen der Einwirkung von Dampf von höherer Spannung aussetzt. Läßt man die Einwirkung des gespannten Dampfes nur kurze Zeit andauern, so wird vorzugsweise nur das Fett der Knochen ausgezogen, welches sich gut zur Seifenbereitung eignet. Die entfetteten Knochen sind erst weich und biegsam, werden aber nach dem Austrocknen so spröde und zerreiblich, daß sie sich leicht zu Pulver zermahlen lassen. Solches gedämpfte Knochenmehl wird wie das gewöhnliche Knochenmehl als Düngemittel verwendet. Ersteres vermag seine düngende Wirkung schneller zu entwickeln wie letzteres. Behandelt man Knochen mit verdünnter Salzsäure, so löst diese alle unorganischen Salze auf und der Knochenknorpel bleibt in der Form des Knochens als durchscheinend elastische Masse zurück. Der Knorpel kann zu Leim versotten, die saure Knochenerdelösung aber durch Kalk neutralisiert und der Niederschlag zur Phosphorfabrikation oder als Düngemittel verwendet werden. Glüht man Knochen unter Zutritt der Luft, so verbrennt der Knochenknorpel und das Fett vollständig und es bleibt die Knochenerde in Form des Knochens als weiße Masse zurück, welche zur Darstellung von Phosphor dient (u. Ch. S. 191). Nimmt man das Glühen der Knochen bei Abschluß der Luft vor, so werden die organischen Substanzen verkohlt und es bleibt ein Gemenge von Kohle und Knochenerde (Knochenkohle oder Beinschwarz) zurück, welches zum Klären und Entfärben von Flüssigkeiten benutzt wird (u. Ch. S. 213). Behandelt man die Knochenkohle mit verdünnter Salzsäure, so löst sich die Knochenerde auf und man erhält nach dem Auswaschen

und Trocknen von 100 g Knochenkohle nur 10 bis 12 g reine Kohle, welche aber ihrer außerordentlich feinen Verteilung wegen viel kräftiger entfärbend wirkt wie gewöhnliche Knochenkohle und Holzkohle. Die Knochen dienen ferner zur Verfertigung verschiedener Geräte, wozu sie häufig gefärbt werden. Sie nehmen die Farben leicht auf, wenn man sie vorher kurze Zeit in verdünnte Salpetersäure legt.

Knochenleim oder Glutin nennt man den Leim, der durch Kochen der Knochen, der Haut und Sehnen oder der Schwimmblase gewisser Fische erhalten wird.

Um aus Knochen Leim zu bereiten, werden dieselben durch Auskochen entfettet, durch Behandlung mit Salzsäure von Knochenerde befreit und hierauf durch Kochen in Gallerte verwandelt. Das Kochen geschieht meist in kupfernen Kesseln, die mit einem falschen Siebboden versehen sind, um das Anbrennen der eingelegten Knorpel zu verhindern. Ist die Gallerte erkaltet, so schneidet man sie mittels Draht in dünne Tafeln und trocknet sie auf aus Bindfaden angefertigten Netzen unter öfterem Umliegen an der freien Luft oder, weil hier leicht Fäulnis eintritt, in schwach geheizten Trockenstuben.

Aus Abfällen von Häuten, Sehnen und dergl. erhält man Leim, indem man diese durch längere Zeit in Kalkmilch einweicht, um Fett und andere Substanzen wegzubringen, dann mit Wasser wäscht, und wie die Knochenknorpel zu Leim versiedet.

Die innere Haut der Schwimmblase verschiedener Fische, insbesondere des Hausens und Störs, welche unter dem Namen Hausenblase als Handelsartikel vorkommt, geht schon beim gelinden Wärmen mit Wasser in Leim (Fischleim) über, der durch seine Farb- und Geruchlosigkeit ausgezeichnet ist und zum Appretieren der Seidenzeuge, zur Bereitung von Gelees, von Kitt und dergl. angewendet wird. Die Hausenblase besteht aus Fäden, die, wenn man sie in Wasser bringt, wohl anschwellen, aber nur zum Teil sich lösen; die Fäden haben ihre Struktur beibehalten und bilden, wenn man sie in eine unreine, trübe Flüssigkeit bringt, gewissermaßen ein zusammenhängendes Netz, in welches sich die niedergeschlagenen und trübenden Teile festsetzen. Eine kalt bereitete Hausenblaselösung eignet sich deshalb vorzüglich zum Klären von Flüssigkeiten wie Wein, Bier, Kaffee und dergl.

Der reine Knochenleim, welcher den Namen Gelatine führt, ist eine farblose, durchsichtige, amorphe, spröde Masse ohne Geschmack. Die gelben und braunen Sorten stellen den gewöhnlichen Tischlerleim dar. In kaltem Wasser quillt der Leim zu einer undurchsichtigen weichen Masse auf; erwärmt man ihn dann, so löst er sich zu einer dicklichen Flüssigkeit, die, selbst soweit verdünnt, dass sie nur 1 Proz. Leim enthält, beim Erkalten noch

gallertartig wird. Durch länger fortgesetztes Kochen verliert der Leim die Eigenschaft, beim Erkalten zu gelatinieren. Daselbe geschieht, wenn man eine warme Leimlösung mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzt (flüssiger Leim). Mit Zucker und Gummi versetzt, bildet der Leim den sogenannten Mundleim. Eine Leimlösung wird an der Luft leicht sauer und fängt an zu faulen. Tannin erzeugt selbst in sehr verdünnten Leimlösungen einen flockigen gelben Niederschlag, eine Verbindung des Leims mit dem Gerbstoff, welche sich bald in eine dicke, zähe, klebrige Masse verwandelt. Leimlösung ist demnach auch ein Reagens auf Gerbstoffe und kann zur maßanalytischen Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der gerbstoffhaltigen Pflanzenteile benutzt werden. Von Alaun, Blei- und Ferrisalzen werden Knochenleimlösungen nicht gefällt.

Außer als Klebmittel findet der Leim noch zum Appretieren von Zeugen, zum Schönen (Klären) verschiedener, besonders gerbstoffhaltiger Flüssigkeiten u. s. w. Verwendung.

§. 115. **Knorpel und Knorpelleim.** Mit dem Namen Knorpel bezeichnet man die weiche, elastische Substanz des sogenannten permanenten Knorpels, den wir in der Nase, den Ohren, der Luftröhre, den Rippenknorpeln etc. antreffen, sowie der Knochen, ehe sich in ihnen Knochenerde abgelagert hat.

Knorpelleim oder Chondrin wird durch Kochen der permanenten Knorpel und der Knochenknorpel vor der Ossifikation dargestellt. Er ist dem Knochenleime sehr ähnlich und unterscheidet sich von demselben dadurch, daß er aus seiner Lösung durch Alaun, Blei- und Ferrisalze gefällt wird. In gewerblicher Beziehung wird zwischen beiden Leimarten kein Unterschied gemacht.

§. 116. **Haut des Tierkörpers.** Man kann an der Haut der höheren Tiere drei wesentlich verschiedene Schichten wahrnehmen: Oberhaut, Lederhaut und Unterhautzellgewebe. Die äußerste Schicht der Oberhaut oder Epidermis, die Hornschicht, ist aus platten, vertrockneten, aus Hornsubstanz bestehenden Zellen gebildet. Unter dieser äußersten Schicht, die fortwährend in Form von Pulver oder Schuppen abgeworfen wird, findet sich die Schleimschicht (der Malpighische Schleim), welche aus vollen, mit Flüssigkeiten und Kernen ausgefüllten Zellen besteht, die sich in dem Maße, als sie sich der Hornschicht nähern, abplatten und austrocknen. Beide Schichten enthalten weder Gefäße noch Nerven und sind daher unempfindlich. Unter der Schleimschicht liegt die Lederhaut, die eigentliche Hauptmasse der Haut, welche aus sehr festen

Bindegewebsfasern gebildet und von Blutgefässen und Nerven durchzogen ist. Der unterste Teil der Haut, das Unterhautzellgewebe, ist aus lockerem Bindegewebe zusammengesetzt und enthält zweierlei Arten von Drüsen und Kanälen, von denen die einen, die Schweissdrüsen, eine wässerige, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Kohlensäureanhydrid, Harnstoff, Kochsalz etc. enthaltende Flüssigkeit, den Schweiss, die anderen, die Talgdrüsen, eine fettige Masse, die Hautschmiere, absondern. Die Haut setzt sich als Auskleidung der inneren Organe fort, nimmt aber dort eine zartere Beschaffenheit an, ist weit röter und empfindlicher und wird durch eine mehr oder minder klebrige Flüssigkeit, Schleim, feucht erhalten. Man nennt sie daher Schleimhaut und ihre obere unempfindliche Schicht statt Epidermis, Epithelium.

Bleibt die tierische Haut in feuchtem Zustande an der Luft liegen, so geht sie sehr rasch in Fäulnis über, trocknet man sie, so wird sie hart und spröde. Durch Einwirkung mancher Körper, wie Gerbstoffe, Metallsalze, Fette, wird die tierische Haut zu Leder, welches weich, geschmeidig, biegsam, bis zu einem gewissen Grade wasserdicht ist und der Fäulnis widersteht. Es wird diese Wirkung dadurch hervorgebracht, daß entweder die Bindegewebsfasern der Haut sich mit den Gerbsäuren, Metalloxyden und Oxydationsprodukten der Fette und fetten Öle chemisch verbinden oder dieselben bloß mechanisch fixieren, wodurch an der Oberfläche der einzelnen Gewebsfasern unlösliche Schichten entstehen, welche Luft und Feuchtigkeit abhalten und das Zusammenkleben der einzelnen Fasern beim Trocknen verhindern. Die Umwandlung der Häute in Leder ist Aufgabe der Gerberei.

Gerberei. Ehe die tierischen Häute dem Einfluß der Gerbemittel unterworfen werden können, müssen sie gereinigt werden und zwar aufsen — an der Narbenseite — von den Haaren, innen — an der Fleisch- oder Aasseite — von dem Zellgewebe und den anhängenden Teilen von Fleisch, Fett u. s. w. Man weicht zu diesem Zwecke die Häute in reinem Wasser ein, wäscht sie aus und entfernt auf dem Schabebaum mittels eines stumpfen Messers die an der Fleischseite noch befindlichen Zellgewebsteile, worauf man sie zum Enthaaren durch das Kalken oder Schwitzen vorbereitet. Das Kalken nimmt man in Kalkgruben oder Kalkäschern vor, welche mit dünner Kalkmilch angefüllt sind. Der Kalk bewirkt eine Auflockerung der Hornschicht der Haut und der Haarwurzeln, welche sackartige Einstülpungen jener Hornschicht sind. Das Schwitzen wendet man statt des Kalkens bei starken Häuten an, welche zu Sohlleder und dergl. dienen sollen. Man salzt die Häute an der Fleischseite ein und legt sie in grofse Behälter (Schwitzkästen) so übereinander, daß sich immer zwei Fleischseiten und zwei Haarseiten berühren. Die Auflockerung der Oberhaut wird hier durch die alsbald eintretende Fäulnis bewirkt, die man so leiten muß, daß die Festigkeit der Lederhaut nicht darunter leidet. Sind die Häute durch das Kalken oder Schwitzen soweit verändert, daß man die Haare leicht ausziehen kann, so wäscht

man sie aus und schabt die Haare mit einem stumpfen Messer ab, wobei auch die Oberhaut entfernt und die obere Seite der Lederhaut (Narbe) bloßgelegt wird. Die gereinigte Haut, Blöße genannt, muß für die Lohgerberei noch dem Schwellen unterworfen werden. Dieses bezweckt die Entfernung aller von den früheren Operationen zurückgebliebenen Alkalien und eine Auflockerung des Bindegewebes, damit dieses leichter und vollständiger mit den Gerbemitteln gesättigt werden kann. Man benutzt dazu Flüssigkeiten, welche freie Säuren enthalten und zwar entweder verdünnte Schwefelsäure oder die weiße Beize, gegorenes Gerstenschrot, in welchem Essig- und Milchsäure als wirksame Bestandteile auftreten, oder die rote Beize, ein mit alter gebrauchter Lohe hergestellter wässriger Aufguß, in welchem sich bald eine von Bildung organischer Säuren (Essig-, Butter-, Milch-, Gallussäure) begleiteter Gärungsproceß einstellt.

Nachdem die Häute die angeführten Vorarbeiten durchgemacht haben, werden sie dem eigentlichen Gerbeverfahren unterworfen, und man unterscheidet je nach den in die Haut einzuführenden Substanzen drei Arten von Gerberei: Rotgerberei, Weißgerberei und Sämischgerberei.

Rot- oder Lohgerberei. In der Rotgerberei benutzt man zum Gerben vorzugsweise Eichenrinde (Eichenlohe); außerdem gebraucht man aber auch noch folgende gerbstoffhaltige Pflanzenstoffe: Galläpfel, Knopfern, Rinden von Nadelholzbäumen und anderen Bäumen, Schmack, Katechu, Kino, Bablah und Divi-divi. Man unterscheidet ein Gerben in Lohgruben und ein Gerben in der Lohbrühe. Nach der ersteren Methode werden die Häute in 8 bis 10 Fuß tiefe Gruben abwechselnd mit der Lohe geschichtet, mit Wasser übergossen und die Grube bedeckt. Nach 2 bis 3 Monaten werden die Häute herausgenommen und mit frischer Lohe, aber verkehrt eingelegt, welche Operation so oft wiederholt werden muß, bis die Häute gar sind, was man daran erkennt, daß sie auf dem Querschnitte keine rohe Haut mehr zeigen. Die Häute werden dann abgespült, geprefst, getrocknet und durch Stampfen und Walzen geebnet; durch das Gerben hat sich das Gewicht um $\frac{1}{3}$ vermehrt. Beim Gerben in der Lohbrühe, welches schneller zum Ziele führt und deshalb auch Schnellgerberei genannt wird, legt man die Häute erst in einen verdünnten und dann in einen stärkeren und zuletzt in ganz konzentrierten Auszug der Lohe.

Weiß- oder Alaungerberei. Als Gerbemittel wird ein Gemenge von Alaun und Kochsalz (also Aluminiumchlorid) oder ausnahmsweise Aluminiumacetat verwendet. Man zieht die Häute, vorzüglich Hammel-, Schaf- und Ziegenfelle, mehrmals durch die Gerbebrühe, läßt sie dann einen Tag übereinander geschichtet liegen, worauf sie ausgewaschen und getrocknet werden. Die durch die letzte Operation bewirkte Steifigkeit wird den Fellen durch das Stollen — Ausziehen über einem abgerundeten stumpfen Eisen — benommen. Zu Handschuhen werden die Häute von jungen Ziegen und Lämmern mittels eines Gemisches von Alaun, Kochsalz, Weizenmehl, Eidottern und Wasser gegerbt und darauf gestollt, wonach man das Glänzen oder Glacieren folgen läßt, welches durch Bearbeiten der reinen oder mit Eiweiß, Gummi oder Traganth angestrichenen Narbe mittels der Blankstoskugel geschieht. — Die weißgaren Leder zeichnen sich von den lohgaren durch einen höheren Grad von Weichheit und Geschmeidigkeit aus, sind aber nicht so fest als diese.

Sämischgerberei. Die gerbende Substanz ist Fett. Die Häute, vorzüglich Gamsen-, Hirsch-, Reh-, Ziegen- und Schaffelle, werden nach dem Enthaaren in einer Kleienbeize geschwellt und hierauf mit Thran eingerieben und an die Luft gehängt. Das Fett erleidet an der Luft eine eigentümliche Veränderung durch Oxydation. Diese Veränderung wird

vollständig, wenn man die Felle in einer Kammer auf einen Haufen schichtet und so lange liegen läßt, bis sie gelb geworden sind. Um das nur mechanisch aufgenommene Fett zu entfernen, werden die Felle mit einer lauwarmen Lösung von Pottasche gewaschen und hierauf getrocknet. Die sämischgaren Leder werden wegen ihrer Weichheit besonders zu Bekleidungsgegenständen verarbeitet.

§. 117. **Hornstoff** oder **Keratin**. Der Hornstoff bildet die Hauptmasse der Oberhaut (Epidermis) der tierischen Haut und der Fortsetzungen und Bedeckungen derselben, wie der Nägel, Klauen, Hörner, Haare, Borsten, Federn, des Fischbeins und Schildpatts. Er kommt in seiner chemischen Zusammensetzung mit den Eiweißkörpern und den Leimsubstanzen darin überein, daß er so reich an Stickstoff ist wie diese, unterscheidet sich aber von demselben durch seinen hohen (3 bis 5 Proz. betragenden) Schwefelgehalt. Dieser reiche Schwefelgehalt ist die Ursache, daß Haare, Federn, Horn etc. durch Erwärmen mit einer Bleiauflösung geschwärzt werden, indem sich eine Schicht von Bleisulfid bildet. In Wasser, Alkohol und Äther ist der Hornstoff unlöslich, durch Kochen mit Wasser wird er weich und quillt auf, gibt aber keinen Leim. Alle Horngelbte gehören zu den abgestorbenen, unempfindlichen Teilen des Tierkörpers. Sie lösen sich leicht in Alkalien auf; Säuren schlagen aus dieser Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine gallertartige, stickstoffreiche Substanz nieder. Die Aschenbestandteile, unter denen gewöhnlich das Calciumphosphat vorherrscht, wechseln nach der Abstammung des Hornstoffes und zeichnen sich bei den Haaren und Vogelfedern durch einen namhaften Gehalt an Kieselsäureanhydrid aus. Salpetersäure färbt die meisten Horngelbte gelb.

Die größeren Massen von Horngelbten werden zu Kämmen, Messerheften und verschiedenen anderen Geräten, die Wolle, das gekräuselte Haar verschiedener Wiederkäuer zu Gespinnsten und Geweben verarbeitet; ferner dienen die als Abfälle vorkommenden Hornsubstanzen als Düngemittel.

§. 118. **Chitin**, $C_9H_{15}NO_6$, bildet das sogenannte Skelett der Gliedertiere und wird aus den Krebsschalen und den Flügeldecken der Käfer durch Auskochen mit Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Alkalien erhalten, wobei es als farblose, durchscheinende Masse zurückbleibt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Ammoniak und Traubenzucker.

Fibroin findet sich in der Seide und in den sogenannten Herbstfäden. Wird rohe Seide längere Zeit mit Wasser gekocht, so löst sich eine leimartige Substanz, das Sericin (Seidenleim): $C_{15}H_{25}N_5O_8$, auf, während Fibroin, $C_{15}H_{23}N_5O_6$, zurückbleibt.

Das Fibroin bildet eine weisse, weiche, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliche Masse, von ammoniakalischer Kupferlösung und kochenden konzentrierten Laugen wird es aufgelöst.

Schleimstoffe (Mucine) kommen im Speichel, im Schleime, in der Galle den Exkrementen und vielen Drüsen vor. Näheres über ihre Eigenschaften und Zusammensetzung ist nicht bekannt.

Anhang zur Gruppe der Eiweisskörper und Leimsubstanzen.

1. Atmung und Ernährung der Tiere.

§. 119. **Blut.** Das Blut der Säugetiere besteht aus einer wasserhellen Flüssigkeit, dem Blutplasma, in welchem eine grosse Anzahl kleiner runder oder länglicher, rotgefärbter Körperchen, die Blutkörperchen, schwimmen, die dem Blute seine Farbe und Undurchsichtigkeit verleihen. Ausserdem findet man in dem Blute noch farblose Kügelchen, welche theils Fetttröpfchen, theils Chyluskörperchen sind.

Das Blut besitzt einen schwachen eigentümlichen Geruch, einen faden, etwas salzigen Geschmack und reagiert alkalisch. Wird es dem Organismus entzogen, so gerinnt es und bildet in der Ruhe eine dunkelrote Gallerte (Blutkuchen), die sich bei längerem Stehen zusammenzieht und eine gelbliche Flüssigkeit ausscheidet (Blutwasser oder Blutserum). Die Gerinnung beruht auf der Ausscheidung von Fibrin (s. S. 211), wobei daselbe die Blutkörperchen mit sich reißt und einschliesst. Wenn man aber das frisch aus der Ader kommende Blut während des Erkaltes quirlt oder schlägt, so scheidet sich das Fibrin in zähen, kompakten Massen aus und die Blutkörperchen bleiben in dem Serum suspendiert, daher dann das Serum die rote Farbe des Blutes hat (defibriniertes Blut). Wird letzteres gekocht, so gerinnt es infolge seines Eiweissgehaltes zu einer dunkelroten Gallerte, wie man diese in der sogenannten Blutwurst wahrnimmt. Blut wird daher als Klärmittel, z. B. in der Zuckerfabrikation, angewendet.

Gesundes menschliches Blut hat im Durchschnitt das Volumengewicht 1,05 und die folgende Zusammensetzung:

Blutkuchen	{	Fibrin	0,3	}	13,0 Proz.
		Blutkörperchen . . .	12,7		
Blutserum	{	Albumin	7,0	}	87,0 Proz.
		Fette	0,1		
		Aschenbestandteile .	0,9		
		Wasser	79,0		

Die Blutkörperchen haben, je nach den Tieren, aus welchen sie stammen, eine verschiedene Gröfse und Gestalt; die des Menschen haben 0,007 mm, die des Frosches 0,025 mm Durchmesser. Sie bestehen beim Menschen und den meisten Säugtieren fast ausschließlich aus Hämoglobin und besitzen deshalb die Fähigkeit, beim Atmungsprozess Sauerstoff aufzunehmen; das hochrote arterielle Blut enthält solche mit Sauerstoff verbundene Blutkörperchen, während das dunkle venöse Blut solche enthält, welche den Sauerstoff größtenteils schon wieder verloren haben.

Die Aschenbestandteile des Blutes sind dieselben wie die der Eier und der Milch; die der Blutkörperchen stimmen mit denen des Eigelbs überein (Eisengehalt und Überwiegen der Kaliumsalze und Phosphate), die des Serums mit denen des Eiweißes (Überwiegen der Chlor- und Natriumverbindungen).

§. 120. **Atmung (Respiration) und tierische Wärme.** Das Blut ist der Vermittler aller stofflichen Vorgänge in dem tierischen Körper. Es führt demselben nicht nur alle die zu seinem Wachstum und zur Wiederherstellung der abgenutzten Gewebe erforderlichen Stoffe zu, sondern nimmt auch die Erzeugnisse der Rückbildung aus dem Organismus, die sich früher oder später in Wasser, Kohlensäureanhydrid und Harnstoff verwandeln, auf und ist daher während seines Umlaufes im Körper in steter Veränderung begriffen. Von der linken Herzkammer aus strömt es als arterielles Blut durch die mehr innerlich liegenden Pulsadern (Arterien) in alle Teile des Körpers, gelangt durch die mehr äußerlich liegenden Blutadern (Venen) als venöses Blut in die rechte Herzkammer und wird aus dieser in die Lungen getrieben, von wo es als arterielles Blut in die linke Herzkammer zurückkehrt, um von neuem seinen Kreislauf zu beginnen. Die Lungen bestehen aus den feinen blind und bläschenartig endenden Verzweigungen der Bronchien, auf deren Wänden sich höchst feine Venen und Arteriennetze verbreiten. Durch die dünnen mit Wasser durchdrungenen Wände dieser Luftzellen findet durch Diffusion ein beständiger Austausch zwischen den Bestandteilen des in dem Blute stets enthaltenen Gasgemenges¹⁾ und den Bestandteilen der durch die Lungen eingeatmeten atmosphärischen Luft statt. Infolge dieses Gasaustausches wird das Blut von dem durch die Umsetzung der Gewebe in dasselbe gelangten Wasser

¹⁾ Die Gase im Blute sind nicht blofs mechanisch aufgelöst oder absorbiert, sondern zum Teil wenigstens chemisch gebunden; der Sauerstoff an die roten Blutkörperchen, ein Teil des Kohlensäureanhydrids, wie man Gründe hat anzunehmen, an gewisse Salze des Blutserums.

und Kohlensäureanhydrid zum Teil befreit und dafür mit Sauerstoff gesättigt.

Nachstehende Tabelle macht uns das Verhältnis, in welchem die Bestandteile der Ausatmungsgase und der Blutgase zu den Bestandteilen der atmosphärischen Luft stehen, anschaulich.

In 100 Volumteilen	Atmo- sphärische Luft	Aus- atmungsgase	Gase des arteriellen Blutes	Gase des venösen Blutes
Sauerstoff	20,81	16,0	23,2	15,3
Stickstoff	79,15	79,6	14,5	13,1
Kohlensäureanhydrid	0,04	4,4	62,3	71,6

Die ausgeatmete Luft enthält mithin um $\frac{1}{5}$ weniger Sauerstoff und 100mal mehr Kohlensäureanhydrid als die eingeatmete atmosphärische Luft; ferner ist sie für ihre der Wärme der inneren Teile des Körpers nahezu gleiche Temperatur mit Wasserdampf gesättigt und enthält außerdem noch nicht näher bekannte Substanzen. Das von den Lungen ausgehauchte Gasgemenge ist demnach lebensuntauglich, es ist nicht weniger exkrementeller Natur, als die flüssigen und festen tierischen Exkremente, und ergibt sich hieraus die Notwendigkeit einer guten Ventilation für Wohn- und Schlafzimmer, wie für Viehställe von selbst.

Beim erwachsenen Menschen geben die Lungen bei jedem Atemzuge ein Gasvolumen von $\frac{1}{2}$ l aus; die Lungen werden dabei nicht geleert, da ihr Rauminhalt viel grösser ist. Nehmen wir die Anzahl der Atemzüge in der Minute zu 15 an, so gehen in 24 Stunden mindestens 10 000 l Luft in den Lungen ein und aus. Bei ihrem Verweilen in der Lunge büßt diese Luft nach obiger Zusammenstellung 4,8 Proz. von ihrem Volumen an Sauerstoff ein und nimmt 4,36 Proz. an Kohlensäureanhydrid auf. In 24 Stunden werden demnach etwa 480 l oder 680 g Sauerstoff verbraucht und etwa 430 l oder 850 g Kohlensäureanhydrid ausgegeben, in welchem 210 g Kohlenstoff enthalten sind. Die gleichzeitig durch die Lunge ausgegebene Wassermenge beträgt etwa 325 g.

Ein erwachsener Mensch würde demnach in 24 Stunden etwa 10 cbm Luft bis zu einem Betrage von 4,4 Proz. oder 44 cbm Luft bis zu einem Betrage von 1 Proz. Kohlensäureanhydrid verunreinigen. Es sollte daher ein erwachsener Mensch mindestens einen gut gelüfteten Raum von etwa 22 cbm Inhalt zur Verfügung haben (vergl. unorg. Chem. S. 219).

Wie aus dem Mitgeteilten erhellt, ist der Atmungsprozess eine langsame Verbrennung (vergl. unorg. Ch. S. 244). Durch diese langsame Verbrennung wird die Körperwärme der Tiere, welche bei den verschiedenen Tierklassen sehr verschieden, aber bei derselben Klasse konstant und vom Klima unabhängig ist, erhalten. Die Körperwärme tritt besonders bei den Säugetieren und Vögeln hervor; sie beträgt bei den ersteren 37° , bei den letzteren 43° .

Die 210 g Kohlenstoff, welche nach obiger Berechnung ein erwachsener Mensch innerhalb 24 Stunden verbraucht, stammen von dem Organismus, seinen Geweben und Flüssigkeiten. Es ist klar, daß die durch diese langsame Verbrennung verzehrten Tiersubstanzen dem Organismus durch Nahrungsmittel wieder ersetzt werden müssen. Je größer die Abkühlung des tierischen Körpers von außen ist, eine desto größere Wärmemenge muß durch die Atmung im Innern des Körpers erzeugt werden, desto größer muß aber auch die Menge der in den Körper eingeführten Nahrungsmittel sein, um die Temperatur desselben konstant zu erhalten. Es erklärt sich hieraus, daß der Mensch im allgemeinen im Winter, wo die Abkühlung des Körpers größer ist, mehr Nahrungsmittel zu sich nimmt als im Sommer und daß Nordländer mehr Nahrung genießen als Südländer.

Das Austreten von Wasser durch die Haut und die darauf folgende Verdunstung desselben entzieht dem Körper viel Wärme und wird dadurch eine Erhöhung der Temperatur des Tieres über den seiner Organisation entsprechenden Punkt verhindert. Je höher die Temperatur der Umgebung des tierischen Körpers und je schneller die Respiration, desto mehr Wärme wird ihm zugeführt, und desto bedeutender ist die Verdunstung an seiner Oberfläche.

§. 121. **Ernährung der Tiere.** Man unterscheidet zwischen Nahrungsstoff und Nahrungsmittel.

Nahrungsstoff heißt jede chemische Verbindung, welche irgend einen der wesentlichen stofflichen Bestandteile des tierischen Körpers zu ersetzen vermag; Nahrungsmittel dagegen ist ein natürliches Gemenge aus mehreren Nahrungsstoffen. So sind Eiweiß, Fett, Salze u. s. w. Nahrungsstoffe, Fleisch, Brot, Milch etc. Nahrungsmittel. Ein vollständiges Nahrungsmittel muß dreierlei Substanzen, organische stickstoffhaltige, organische stickstofffreie und Mineralsubstanzen, und zwar in einem dem Organismus entsprechenden Mengenverhältnis und in einer lösbaren (verdaulichen) Form enthalten.

Zu den stickstoffhaltigen Nahrungsstoffen gehören die verschiedenen Eiweißkörper. Sie sind den wesentlichen Bestandteilen des tierischen Körpers in ihrer Zusammensetzung so ähnlich, daß man annehmen kann, sie brauchen nur ihre Form zu ändern, um im Tierkörper als Fibrin, Muskelfleisch, Zellgewebe, Knorpel u. s. w. abgelagert zu werden. Man hat sie daher auch als plastische oder blutbildende Nahrungsstoffe bezeichnet. Sie tragen zwar zur Erzeugung der tierischen Wärme auch bei, aber nur zu einem sehr kleinen Teile und wenn sie im Überschusse gereicht werden.

Zu den stickstofffreien Nahrungsstoffen gehören die Kohlehydrate, Fette, Milchsäure und andere organische Säuren etc. Sie sind die eigentlichen Wärmeerzeuger und man bezeichnet sie daher als Atmungs- oder Respirationsmittel. Sie stellen außerdem das Material dar, aus welchem das Tier sich seine stickstofffreien Bestandteile (Milchsäure, Milchzucker, Fette etc.) bilden kann, wenn die Nahrung nicht genug davon enthält. Reichliche Ablagerung von Fett erfolgt aber nur, wenn den Tieren, wie bei der Mästung, ein Überschufs von stickstofffreien Nahrungsstoffen über das zur Wärmeerzeugung erforderliche Quantum gereicht wird, zugleich nebst einem Überschufs von Eiweißkörpern.

Über die unorganischen Nahrungsstoffe, welche der Körper zu seiner Ernährung bedarf, geben uns die Aschenanalysen der Tierstoffe Aufschluß. Die Asche der wichtigsten Tierstoffe besteht der Hauptsache nach aus den Chloriden, Sulfaten und Phosphaten der Alkalimetalle, den Karbonaten und Phosphaten des Calciums und Magnesiums, Eisenoxyd und Kieselsäureanhydrid. Zu den unorganischen Nahrungsstoffen muß endlich noch das Wasser gezählt werden, welches der Körper in einer doppelten Weise, als Getränk und als Bestandteil der festen oder flüssigen Speisen zu sich nimmt.

Keine einzige dieser Stoffgruppen für sich und auch nicht zwei derselben, vermögen das Leben zu unterhalten. So muß z. B. ein Tier bei ausschließlichem Genuß von Kohlehydraten verhungern, auch wenn es diese Stoffe in noch so großer Menge zu sich nimmt. Ebenso stirbt ein Tier, wenn es ausschließlich mit Eiweißkost gefüttert wird.

Wenn wir zunächst die Ernährungsverhältnisse des Menschen ins Auge fassen, so gibt es wenige Speisen, welche für sich alle drei Gruppen der Nahrungsstoffe in einem zur vollständigen Ernährung genügenden Verhältnisse enthalten. Man ist daher im allgemeinen darauf angewiesen, die Speisen so zu kombinieren, daß der Mangel der einen an gewissen Nahrungsstoffen durch den Zusatz einer anderen daran reicheren ausgeglichen wird.

Ein erwachsener Mensch verliert in 24 Stunden

an Wasser etwa	2,6 kg
„ anderen Stoffen etwa	0,9 „

darunter ist an Kohlenstoff 250 g, an Stickstoff 25 g und an Mineralstoffen 30 g und beträgt daher das tägliche Kostmafs im Mittel:

an Eiweiskörpern	130 g
„ Kohlehydraten	280 „
„ Fett	80 „
„ Mineralstoffen	25 „
„ Wasser	2485 „
	3000 g

welche z. B. auf folgende Weise beschafft werden könnten:

Mageres Rindfleisch	325 g
Brot	400 „
Milch	450 „
Kartoffeln	200 „
Butter und anderes Fett	40 „
Wasser	1585 „
	3000 g

Die beim Ernährungsprozess zur Verwendung kommenden Nahrungsmittel müssen alle in den gelösten Zustand übergeführt werden, was durch die Verdauung geschieht. Die Nahrungsmittel werden im Munde mit Hilfe der Kauwerkzeuge zerkleinert und mit Speichel vermischt, welcher neben Schleim und mehreren Salzen einen noch nicht genauer gekannten organischen Stoff, Ptyalin oder Speichelstoff, enthält, der wie die Diastase Stärke in Dextrin und Zucker umzuwandeln vermag. Die nun in den Magen gelangenden Speisen kommen hier mit dem von der innern Haut (Schleimhaut) des Magens abgesonderten sauren Magensaften in Berührung. Derselbe ist eine freie Milchsäure, Chlorwasserstoffsäure, Kochsalz und Pepsin (s. S. 216) enthaltende Flüssigkeit, welche theils lösend, theils chemisch umsetzend auf die Speisen wirkt. Diese gehen dadurch zum großen Theil in eine auflösliche, weiße, breiartige Masse, den Speisebrei oder Chymus, über.

Der Speisebrei enthält die Eiweiskörper größtenteils als Peptone (s. S. 216), welche sich von den Eiweiskörpern durch ihre große Löslichkeit und die Diffusionsfähigkeit durch tierische Membranen unterscheiden. Aus dem Magen gelangt derselbe in den Dünndarm, in dessen Anfangsteile (Zwölffingerdarm) er sich mit dem Bauchspeichel (pankreatische Flüssigkeit) und der Galle vermischt. Die Galle ist eine dickliche, grüngelbe,

schwach alkalisch reagierende Flüssigkeit von sehr bitterem Geschmack und eigentümlichem Geruch, welche von der Leber abgesondert wird und die Natriumsalze der Glykocholsäure und Taurocholsäure, Cholesterin (s. S. 203), Fette und fettsaure Alkalien, Schleim und verschiedene Farbstoffe enthält. Die Veränderungen, welche der Speisebrei im Dünndarm erleidet, sind mehrfache. Erstens zersetzt die Säure des Speisebreies die gallensauren Salze und wird durch das Natrium der letzteren neutralisiert, so daß das Gemenge nun nicht mehr sauer, sondern wegen des beigemischten Bauchspeichels schwach alkalisch reagiert; zweitens scheint die Galle sowohl wie der Bauchspeichel die feine Verteilung der im Speisebrei enthaltenen Fette, die Emulsionierung derselben, zu begünstigen und zur Verseifung eines Teils der Fette beizutragen; drittens endlich beginnt die Verwandlung der Stärke in Zucker, welche, solange die Speise im Magen bleibt, wegen der Säure des Speisebreies ganz oder teilweise unterbrochen erscheint, wieder, sobald diese Säure neutralisiert ist, indem der Bauchspeichel in hohem Grade und der Darmsaft einigermaßen dieselbe Fähigkeit haben wie der Mundspeichel, diese Umwandlung der Stärke zu bewirken. Außerdem aber besitzt der Bauchspeichel noch die Fähigkeit, Eiweißstoffe in Peptone umzusetzen wie der Magensaft. Es werden also fort und fort noch Bestandteile aus dem Speisebrei gelöst, und was auf solche Weise aus dem Gemenge hervorgeht, nennt man Nahrungssaft oder Chylus.

Der Chylus ist eine gelbliche, milchähnliche, alkalisch reagierende Flüssigkeit, in welcher kleine Kügelchen (Fettkügelchen und Lymphkörperchen) umherschwimmen. Nach der Entfernung aus dem Körper gerinnt er nach kurzer Zeit. Auf seinem Wege durch den Dünndarm wird der Chylus zum Teil von den Lymphgefäßen, zum Teil von den Blutgefäßen aufgesaugt und dem Blute zugeführt. Die ungelösten Stoffe gelangen in den Dickdarm und erlangen hier eine saure Reaktion und den charakteristischen Geruch des Kotes oder der Fäces. Der in einem Tage abgegebene Kot beträgt nur etwa 200 g, worin etwa 50 bis 60 g feste Stoffe enthalten sind. Der übrige Teil der genossenen Nahrung verläßt den Körper entweder durch Haut und Lunge in Gasform oder durch die Nieren in flüssiger Form als Harn.

§. 122. **Flüssige Exkremeute (Harn).** Der Harn ist die in den Nieren aus dem Blute abgesonderte, von da in die Harnblase und von dieser aus dem Körper tretende wässerige Flüssigkeit, durch welche die in den genossenen Nahrungsmitteln enthaltenen löslichen Salze, sowie die während des Lebensprozesses gebildeten, zu diesem

aber nicht mehr nötigen Stickstoffverbindungen aus dem Organismus entfernt werden. Die Zusammensetzung des Harns ist eine sehr verschiedene, je nach den verschiedenen Tierklassen und je nach den Ernährungsverhältnissen derselben. Der Stickstoff ist in dem Harn entweder als Harnstoff (46 Proz. Stickstoff) oder als Harnsäure (33 Proz. Stickstoff) oder als Hippursäure, Kreatin, Kreatinin enthalten.

Der Harn des Menschen ist klar, von eigentümlichem Geruch, reagiert sauer und enthält viel Harnstoff, aber wenig Harnsäure. Er hat im Durchschnitt die folgende Zusammensetzung:

Harnstoff	2,4	} 5,5 Proz.
Harnsäure	0,1	
Farbstoff, Schleim u. s. w. . .	1,5	
Salze	1,5	
Wasser	94,5	
	1000	

Die Salze bestehen vorherrschend aus den Chloriden, Sulfaten und Phosphaten der Alkalimetalle, Calcium- und Magnesiumphosphat.

Beim ruhigen Stehen setzt der Harn Schleim ab, nimmt einen ammoniakalischen Geruch, basische Reaktion an, bedeckt sich mit einer weißen, schleimigen Haut und bald darauf bilden sich auch am Boden des Gefäßes weiße wolkige Massen, welche Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat enthalten. Bei dieser fauligen Zersetzung des Harns gehen die Stickstoffverbindungen in Ammoniumkarbonat über, woher es kommt, daß der gefaulte Harn alkalisch reagiert und nach Ammoniak riecht. Es tritt diese Zersetzung insbesondere schnell ein, wenn der frische Harn mit altem oder dem Absatz daraus, Blasenschleim etc. zusammenkommt, welche als Fermente wirken.

Durch Krankheit erfahren die Bestandteile des Harns mannigfache Änderungen. Zuweilen wird derselbe neutral oder sogar alkalisch und ist dann stets trübe durch abgeschiedene Phosphate. Oder er wird zu konzentriert und setzt beim Erkalten graue oder rötliche Sedimente von harnsauren Salzen ab. In manchen Krankheiten findet man im Harn Eiweiß, in anderen Gallenbestandteile, in noch anderen Traubenzucker. Öfters setzen sich schwer lösliche Bestandteile des Harns schon in den Harnwegen ab und bilden dann den Harngries oder die Harnsteine.

Der Harn der Fleischfresser kommt in seiner Zusammensetzung im allgemeinen mit jenem des Menschen überein.

Der Harn der Pflanzenfresser ist trübe, reagiert stark alkalisch, enthält nur wenig Harnstoff, selten Harnsäure, dagegen

Hippursäure. Phosphate fehlen in der Regel gänzlich, da die Futtermittel dieser Tiere so reich an Calcium- und Magnesiumverbindungen sind, daß alle Phosphorsäure des Futters dadurch unlöslich gemacht wird und mit den festen Exkrementen abgeführt wird; die alkalische Reaktion rührt vom Kaliumkarbonat her. — Der Harn der Haus- und Zuchttiere ist wegen seines reichen Gehaltes an löslichen Stickstoffverbindungen und Salzen, vorzüglich Kaliumsalzen, ein schnell und kräftig wirkendes Düngemittel.

Der Harn der Vögel und Schlangen wird mit den festen Exkrementen zugleich entleert. Der Kot dieser Tiere ist daher ein Gemenge beider; er bildet eine weiße, breiige, nach dem Trocknen erdige Masse, die im wesentlichen aus Harnsäure und harnsauren Salzen besteht.

Unter dem Namen Guano kommt ein vortreffliches Düngemittel in den Handel, welches in regenlosen Küstengegenden Südamerikas und auf verschiedenen Inseln sich aus den aufgethäuften Exkrementen von Vögeln, besonders Pelekanen, gebildet hat. Der Guano enthält vorzüglich Ammoniumurat und Ammoniumoxalat, Phosphate und Sulfate der Alkalimetalle, des Calciums und Magnesiums, sowie humusartige und thonige Substanzen. Er löst sich etwa zur Hälfte in Wasser und hinterläßt beim Glühen etwa ein Drittel Asche.

§. 123. **Feste Exkremente** (Fäces). Die festen Exkremente bestehen im wesentlichen aus denjenigen Bestandteilen der Nahrungsmittel, welche nicht in die Blutzirkulation übergegangen sind, weil sie entweder nicht aufgelöst, nicht verdaut werden können, oder weil eine größere Quantität davon in den Magen gelangte, als der Organismus zur Zeit sich anzueignen im stande war; außerdem enthalten sie die im Darmkanal abgesonderten und teilweise veränderten Substanzen, wie Galle, Bauchspeichel und Darmsaft. Die Menschenexkrementen enthalten ungefähr 20 Proz. organische Stoffe, 5 Proz. unorganische Stoffe, hauptsächlich Phosphate, und 75 Proz. Wasser. Die Exkrementen der Pflanzenfresser enthalten eine große Menge Pflanzenfaser, Chlorophyll, Wachs, Schleim und die ganze Menge der aus dem Organismus abgeschiedenen Phosphorsäure, da diese Säure, wie erwähnt, in ihrem Harn ganz fehlt.

Die festen Exkrementen sind wegen ihres reichen Gehaltes an Stickstoffverbindungen, welche bei der Fäulnis in Ammoniumverbindungen übergehen, sowie wegen ihres Gehaltes an unorganischen Verbindungen, namentlich an Calcium- und Magnesiumphosphat, vorzügliche Düngemittel. Der Landwirt wendet sie gewöhnlich in gefaultem Zustande an, da sie dann am günstigsten wirken. Durch zeitweises Begießen der Exkrementen mit Harn, welcher hier als Ferment wirkt, wird die faulige Zersetzung beschleunigt. Um das

Verdunsten des hierbei erzeugten flüchtigen Ammoniumkarbonats zu verhindern, ist es vorteilhaft, in die Düngerstätten und Jauchebehälter von Zeit zu Zeit Gips, verdünnte Schwefelsäure oder Eisenvitriol zu bringen, wodurch Ammoniumsulfat gebildet wird (vergl. u. Ch. S. 339 und 511).

2. Fäulnis und Gärung.

§. 124. Viele organische Substanzen erleiden, wenn sie der Luft ausgesetzt oder auch nachher ohne Luftzutritt aufbewahrt werden, Zersetzungen, ohne daß andere Stoffe mit ihnen in chemische Wechselwirkung treten. Man pflegt eine solche freiwillige, d. h. ohne weiteres Zuthun eintretende Zersetzung organischer Stoffe Fäulnis und die Stoffe selbst fäulnisfähige Stoffe zu nennen. Zu denselben gehören die stickstoff- und schwefelhaltigen Bestandteile der Pflanzen und Tiere, insbesondere die oben beschriebenen Eiweiskörper und Leimsubstanzen.

Die fäulnisfähigen Körper faulen, teils weil ihnen überhaupt das Bestreben, sich molekular zu verändern, innewohnt, teils weil die in der Luft stets anwesenden Keime von Pflanzen- und Tierorganismen Anlaß zur Fäulnis geben. Sobald diese Keime in die fäulnisfähigen Stoffe gelangen, verwenden sie dieselben zu ihrer Ernährung und entwickeln sich mit großer Schnelligkeit zu mikroskopischen Pflänzchen (Hefe, Schimmel, Pilze) oder mikroskopischen Tierchen (Infusorien), durch deren Lebensprozeß und Absterben die Bildung der zahlreichen Verbindungen veranlaßt wird, die wir im Verlaufe des Fäulnisprozesses auftreten sehen.

Die in Zersetzung begriffenen, sowie die in ihrer Umbildung in Bestandteile der Pilze und Infusorien begriffenen fäulnisfähigen Stoffe sind im stande, die chemische Thätigkeit, welche in ihren Molekülen stattfindet, auf benachbarte Moleküle solcher Stoffe überzutragen, welche für sich nicht faulen, und diese dadurch zum Zersetzen oder Zerfallen zu disponieren. Es sind hier nun zwei wohl unterscheidbare Fälle möglich, entweder geht die Umsetzung in dem durch Berührung mit der faulenden Substanz chemisch erregten Körper in demselben Sinne vor sich, wie in dem Erreger dieser Thätigkeit, oder letzterer veranlaßt in der sonst indifferenten Substanz durch die Berührung wohl eine entschiedene Zersetzung, diese hat aber mit dem Umwandlungsprozeß, welcher den nächsten Anstoß dazu gab, nichts gemein, sondern verfolgt ihre eigene Richtung und endigt unabhängig von dem nebenbei vor sich gehenden Umwandlungsprozeß des fäulnisfähigen Körpers mit der Bildung einiger weniger einfacheren Gruppen, welche bloß aus den Elementen des Körpers, höchstens unter Vermitte-

lung des Wassers entstanden sind. So ist die Hauptmasse des Holzes, die Cellulose, der Fäulnis nicht fähig; sie geht aber durch die eiweißartigen Stoffe, welche in den Saftbestandteilen des Holzes vorhanden sind, unter geeigneten Umständen in Fäulnis über, verändert sich und erleidet eine ganz entsprechende Zersetzung wie die Eiweißkörper. Eine Zuckerlösung erleidet keine Zersetzung, solche tritt aber alsbald ein, wenn die Lösung mit Hefe versetzt wird. Der Rohrzucker wird hierbei zuerst in Traubenzucker und Fruchtzucker umgewandelt und diese hierauf in Alkohol und Kohlensäureanhydrid übergeführt. Diese Zersetzung des Rohrzuckers hat mit dem Umwandlungsprozeß der Teile der Hefe nichts gemein. Eine Zersetzung der ersteren Art fällt unter den Begriff der Fäulnis, eine Zersetzung oder Umwandlung der letzteren Art nennt man Gärung: die erregenden, die Fäulnis oder Gärung hervorrufenden Körper nennt man Fermente und unterscheidet a) nicht organisierte, z. B. Diastase, und b) organisierte, z. B. Hefe.

Der Eintritt der Fäulnis und Gärung ist von folgenden Bedingungen abhängig:

1) Gegenwart von atmosphärischer Luft. Sie leitet die Fäulnis oder Gärung ein, indem sie entweder den fäulnisfähigen Körper zur Fermentbildung geschickt macht oder die die Fäulnis und Gärung hervorrufenden pflanzlichen und tierischen Keime liefert; hat die Fäulnis oder Gärung einmal begonnen, so kann man den Zutritt von Luft abhalten, ohne daß damit die Fäulnis- oder Gärungserscheinungen aufhören.

2) Gegenwart von Wasser. Bei allen Fäulnis- und Gärungserscheinungen ist Wasser mit im Spiele; es vermittelt entweder als Lösungs- oder Verdünnungsmittel die nötige Beweglichkeit der Moleküle oder beteiligt sich gleichzeitig mit seinen Elementen an der Zersetzung.

3) Eine bestimmte Temperatur. Fäulnis und Gärung treten nur bei einer Temperatur ein, welche über 0° und unter 100° liegt; am besten bei 20 bis 30°.

§. 125. **Fäulnis (Verwesung, Vermoderung).** Befindet sich ein fäulnisfähiger Körper in Berührung mit der atmosphärischen Luft und sind die übrigen Bedingungen der Fäulnis erfüllt, so beginnt dieselbe in einem Teile des Körpers und setzt sich dann mit oder ohne weitere Mitwirkung der Luft durch seine ganze Masse fort.

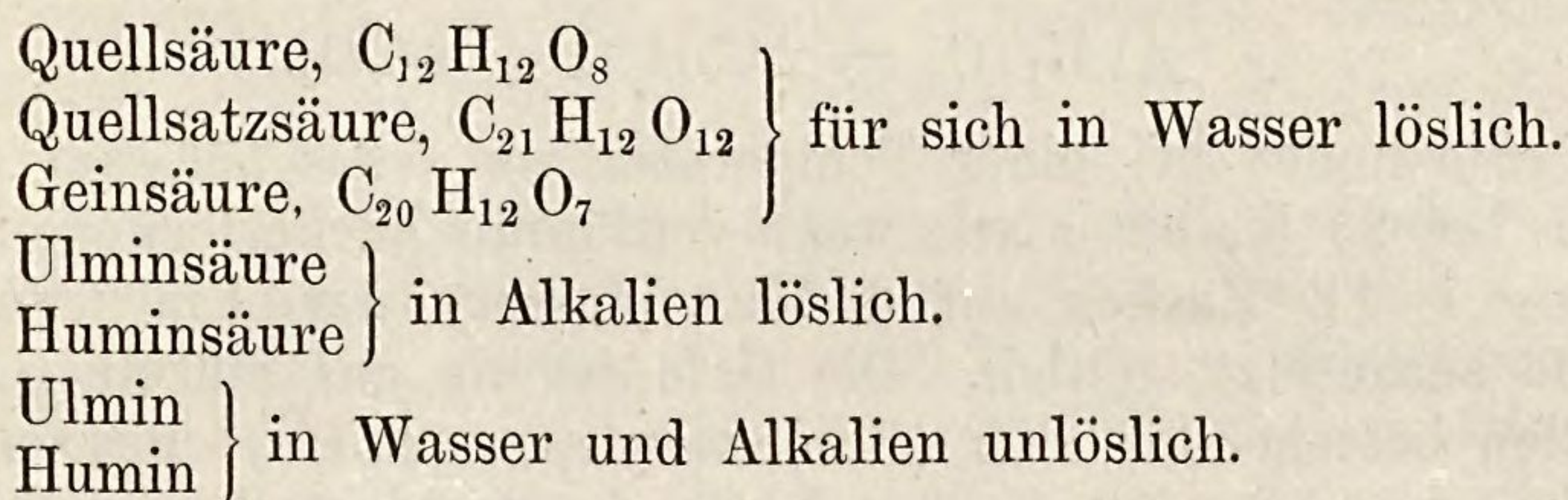
Wird die Luft nach eingetretener Fäulnis ganz oder nahezu ganz abgesperrt, so ist der Vorgang auf die sich umlegenden Elementarmoleküle beschränkt. Man beobachtet dann immer

die Bildung von Kohlensäureanhydrid. Letzteres kann nur auf Kosten des in der Substanz enthaltenen Sauerstoffs entstehen. Obwohl nun aus der zurückbleibenden Masse in dieser Weise Kohlenstoff entfernt wird, die absolute Menge desselben sich also namhaft vermindert, so steigert sich doch die relative Quantität im Rückstande, da auf je 12 Tle. Kohlenstoff gleichzeitig immer 32 Tle. Sauerstoff austreten. Zudem verbindet sich ein Teil des in der Substanz enthaltenen Wasserstoffs mit dem vorhandenen Sauerstoff zu Wasser, ein anderer Teil mit dem Stickstoff zu Ammoniak, wodurch die prozentische Menge des Kohlenstoffs immer mehr gesteigert wird, so daß man als nächstes Resultat ein weit kohlenstoffreicheres Gemenge erhält, als die ursprüngliche Substanz gewesen, was sich auch durch die dunkle Färbung des Produktes kund gibt. Der Vorgang hat, wie wir sehen, in mancher Hinsicht große Ähnlichkeit mit der Verkohlung (trockene Destillation). Die eben erwähnten drei einfachen Verbindungen sind jedoch keineswegs die einzigen flüchtigen, gasförmig entweichenden Produkte, welche sich bei dem Fäulnisprozesse bilden. Es entstehen gleichzeitig verschiedene Kohlenwasserstoffe und, wenn Schwefel zugegen war, Schwefelwasserstoff, ferner eine große Anzahl übelriechender bis jetzt noch wenig gekannter Substanzen, die in wechselnden, durch unmerkliche Abänderung der Umstände veranlaßten Modifikationen und Quantitäten auftreten und entweder gasförmig entweichen oder das rückständige Gemenge bilden. Bei diesen sehr komplizierten Vorgängen nimmt auch das Wasser einen wesentlichen Anteil an der Zersetzung, indem seine Elemente hierzu in mannigfacher Weise verwendet werden.

Bleiben die faulenden Stoffe in Berührung mit der atmosphärischen Luft, so erleidet die Fäulnis in ihrem Verlaufe und Resultate namhafte Umänderungen. Die faulende Substanz geht dann durch eine große Reihe von Zwischengliedern schließlich in die einfachsten Zerlegungs- und Oxydationsprodukte, in Kohlensäureanhydrid, Wasser und Ammoniak über, welches letztere durch den eingeleiteten Oxydationsprozeß zum Teil in Salpetersäure übergeführt wird. Da aber der Sauerstoff in die sich zerlegende (faulende) Masse nicht an allen Orten gleichförmig eindringen kann, so gehen neben der Oxydation auch die der Fäulnis eigentümlichen Zersetzungen ebenfalls vor sich. Während bei der Fäulnis bei Abschluß der Luft stets kohlenstoffreiche Massen zurückbleiben, endigt hier der Prozeß, allerdings oft erst nach sehr langer Zeit, mit einem vollständigen Verschwinden der organischen Substanz, da diese schließlich bloß Wasser, Kohlensäureanhydrid und Ammoniak liefert. Man nennt die Fäulnis, wenn sie bei ungehindertem Luftzutritt stattfindet, Verwesung,

oder wenn sie wegen mangelhaften Luftzutritts sehr langsam erfolgt, *Vermoderung*.

Humussubstanzen. Mit dem Namen Humus bezeichnet man ein Gemenge von braunen oder schwarzen, unkrystallisierbaren, wenig charakterisierten Stoffen, in welche die Pflanzen- und Tierstoffe, während sie verwesen oder vermodern, zerfallen. Diese Substanzen finden sich vorzugsweise in der Ackererde, im Torf, in den Braunkohlen und manchen Quellwassern. Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen hat man folgende sieben Humuskörper unterschieden:



Die beiden letzteren werden bei längerem Kochen mit Alkalien löslich, indem sie alsdann in Ulmin- und Huminsäure übergehen.

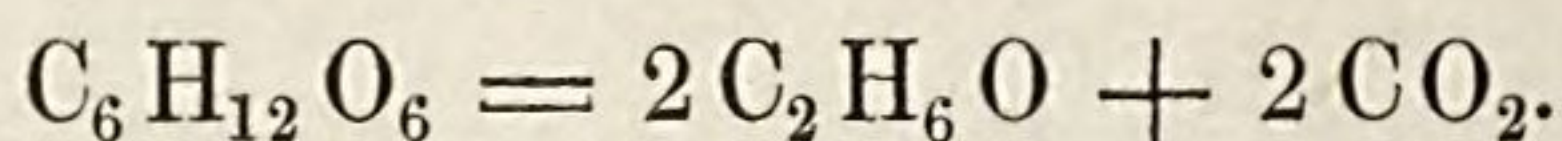
Die Humuskörper sind, weil sie infolge der fortschreitenden Verwesung beständig Kohlensäureanhydrid, Wasser und Ammoniak erzeugen, weil sie ferner aus der Luft Wasser und Ammoniak anziehen und weil endlich durch ihre Anwesenheit die physikalische Bodenbeschaffenheit verbessert wird (u. Ch. S. 372), für das Pflanzenwachstum sehr dienlich.

§. 126. **Gärung.** Unter Gärung versteht man nach dem oben Mitgetheilten die Zersetzung oder Umwandlung einer nicht fäulnisfähigen organischen Verbindung in einfachere Verbindungen unter dem Einflusse eines Fermentes. Solche Körper, die unter dem Einflusse eines Fermentes in einfachere Verbindungen übergehen, heißen gärungsfähige. Der Prozeß der Gärung hat dadurch vor vielen anderen chemischen Prozessen die Eigentümlichkeit voraus, daß zwischen den Bestandteilen des Fermentes oder Gärungserregers kein Austausch der Bestandteile stattfindet, und daß zur Zersetzung einer großen Menge Gärungsmaterials nur verhältnismäßig kleine Mengen des Fermentes nötig sind.

Ein und derselbe gärungsfähige Stoff erleidet, je nach der Natur des Fermentes und den Verhältnissen, sehr verschiedenartige Zersetzungen und liefert daher mannigfache Gärungsprodukte. So verwandelt sich der Rohrzucker z. B. in Berührung

mit verschiedenen Fermenten entweder in Traubenzucker und Fruchtzucker oder in Alkohol und Kohlensäureanhydrid oder in Milchsäure u. s. w. Zur Erzeugung eines bestimmten Produktes bedarf im allgemeinen jeder Körper ein bestimmtes Ferment und eine bestimmte Temperatur. Hiernach gibt es eine ganze Anzahl verschiedener Gärungen, wie Alkoholgärung, Milchsäuregärung, Buttersäuregärung, schleimige Gärung u. s. w.

Alkoholgärung. Die Alkoholgärung oder geistige Gärung veranlaßt den Zerfall der gärungsfähigen Zuckerarten in Alkohol und Kohlensäureanhydrid:



Sie findet bei einer Temperatur von 5 bis 35°, am schnellsten bei 25 bis 30° statt, wenn verdünnte Zuckerlösungen (höchstens 1 Tl. Zucker auf 4 Tle. Wasser) der Einwirkung der Hefe ausgesetzt werden. Die Hefe ist ein aus einzelnen runden Zellen bestehender Pilz (*Sacharomyces cerevisia*), dessen Keime sich, sehr verbreitet in der Luft schwebend, teils verschiedenen Gegenständen anhaftend vorfinden, und sich sofort entwickeln und vermehren, wenn sie in eine Flüssigkeit gelangen, die Zucker und einen Eiweißkörper oder eine von einem Eiweißkörper stammende Substanz enthält, und die übrigen Umstände der Gärung günstig sind. Dieser Pilz bedarf wie die höheren Pflanzen zu seiner Ernährung Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und gewisse Salze, namentlich Phosphate; diese Nahrungsmittel werden demselben durch den vorhandenen Eiweißkörper geliefert. Die Hefenzelle pflanzt sich durch Knospung fort. Ihr Wachstum ist nach den gegenwärtig herrschenden Ansichten ein doppeltes, einmal bei Sauerstoffzutritt, dann ohne Gärung zu erregen, und zweitens bei Sauerstoffabschluß mit folgender Gärung. Die Gärung wird der Wirkung eines Fermentes zugeschrieben, das wahrscheinlich im Protoplasma sämtlicher Pflanzen vorkommt, jedoch nur gärungserregend wirkt bei Sauerstoffabschluß und in unverletzten Zellen. Dies allerdings noch nicht isolierte Ferment oxydiert bei freiem Luftzutritt den Zucker, indem es freien Sauerstoff auf denselben überträgt; bei Sauerstoffabschluß zersetzt es ihn, indem es Sauerstoff aus der einen Atomgruppe des Zuckermoleküls aufnimmt, an die andere abgibt und letztere dadurch zu Kohlensäureanhydrid oxydiert.

In bezug auf die Art des Verlaufes der Gärung unterscheidet man **Untergärung** und **Obergärung**.

Die **Untergärung** verläuft verhältnismäßig langsam und bei niedriger Temperatur (bei 5 bis 10°); sie gibt zur Bildung einer Hefe Veranlassung, welche in der gärenden Flüssigkeit zu

Boden sinkt und Unterhefe genannt wird. Die Obergärung verläuft rascher, erfordert eine Temperatur von 12 bis 24° und die hierbei sich bildende Hefe wird infolge der starken Entwicklung von Kohlensäureanhydrid in die Höhe gehoben; man nennt diese sich an der Oberfläche sammelnde Hefe Oberhefe. Die Unterhefe bildet meist unzusammenhängende Zellen und wirkt gegen Zucker viel langsamer Gärung erregend wie Oberhefe. Die letztere zeigt zwar den Unterhefenzellen ähnliche Zellen, diese sind aber gröfser und bilden meist vielfach verzweigte Zellenreihen. Gärungs- und Hefeform gehen beim Wechsel der entsprechenden Temperaturen in einander über. Bei der Untergärung werden die in der Lösung vorhandenen Eiweifsstoffe vollständiger als Unterhefe abgeschieden, wie bei der Obergärung, weshalb die mittels der ersteren Gärung erzeugten alkoholartigen Flüssigkeiten im allgemeinen weit haltbarer sind als solche, bei deren Bereitung Obergärung angewendet wurde.

Bei der Gärung lassen sich zwei Perioden unterscheiden, die Hauptgärung und Nachgärung. Ist in einer zuckerhaltigen Flüssigkeit entweder durch Zutritt organischer Gebilde, aus denen die Hefenzellen entstehen (Selbstgärung) oder durch Zusatz von Hefe die geistige Gärung eingeleitet, so gibt sich nach einigen Stunden die beginnende Zersetzung des Traubenzuckers durch Kohlensäureanhydridbläschen zu erkennen, welche anfangs nur vereinzelt auftreten. Die Flüssigkeit wird hierauf infolge der immer heftiger werdenden Gasentwicklung bewegt und von einer Schaumdecke überzogen, die teils aus Bläschen von Kohlensäureanhydrid, teils aus Hefenzellen besteht, welche durch das Kohlensäureanhydrid in die Höhe gehoben werden. Bei der Obergärung bleibt der gröfste Teil der Hefe dem Schaume beigemengt, bei der Untergärung aber sinkt sie immer wieder herab und sammelt sich endlich nach beendigter Hauptgärung als Bodensatz an, auch ist infolge des langsameren ruhigeren Verlaufes der Gärung die Schaumdecke bei der Untergärung viel geringer als bei der Obergärung. Während der Hauptgärung erhöht sich die Temperatur der gärenden Flüssigkeit, so dafs diese jene der umgebenden Luft oft um 12 bis 15° übersteigt. Sobald die Hauptgärung nachläfst, sinkt der Schaum zusammen und es folgt die Nachgärung. Diese beruht darauf, dafs der infolge des Umsatzes in der Hefenzelle an die Flüssigkeit getretene stickstoffhaltige Bestandteil derselben, welcher für sich das Vermögen nicht hat, den Zucker in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zu spalten, dieses Vermögen dadurch wieder gewinnt, dafs er als Nährstoff zur Erzeugung neuer Hefenzellen dient. Die Nachgärung kann nach Umständen in wenigen Tagen beendet sein oder viele Monate in Anspruch nehmen

Ersteres ist der Fall bei Flüssigkeiten, deren Gärung rasch verlaufen ist, letzteres tritt bei solchen ein, welche die Untergärung durchgemacht haben. Sie übt auf die Qualität vieler gegorener Getränke einen entscheidenden Einfluß und bedingt namentlich ihre größere oder geringere Haltbarkeit. Ist nämlich die Gärung völlig beendigt und der Luftzutritt nicht sehr sorgfältig abgeschlossen, so erleiden die Hefe, sowie ein etwa in der Flüssigkeit gebliebener Rückstand von stickstoffhaltigen Körpern nun weitere Veränderungen, infolgedessen sie den Übergang des Sauerstoffs der Luft zum Alkohol vermitteln, d. h. diesen in Essigsäure überführen. Das Sauerwerden des Bieres und Weines beruht auf diesem Umstande. Um es hintanzuhalten, müssen diese Getränke an kühlen Orten aufbewahrt werden und beim Biere noch die Nachgärung thätig sein.

Die Resultate der Alkoholgärung sind nicht bloß Alkohol und Kohlensäureanhydrid, sondern dies sind nur die Hauptprodukte. Ein Teil des Zuckers spaltet sich nämlich in andere Alkohole — Propyl-, Butyl- und Amylalkohol u. s. w. — und Kohlensäureanhydrid, ein anderer Theil in Glycerin, Bernsteinsäure und Kohlensäureanhydrid. Über die Menge der Alkoholarten, welche sich neben dem Äthylalkohol bilden, ist nichts Zuverlässiges bekannt, von Glycerin werden ungefähr 3,5 Proz. des angewendeten Zuckers, von der Bernsteinsäure 0,6 Proz. gebildet. Zudem wird ein Teil des Zuckers von der Hefe als Nahrung verbraucht und in Cellulose und Fette (1,2 bis 1,5 Proz.) verwandelt, so daß etwa 6 Proz. Zucker keinen Alkohol liefern.

Weinbereitung. Mit dem Namen Wein bezeichnet man den gegorenen Saft der beerenartigen Früchte (Trauben) der Rebe. Diese werden zerquetscht, der ausgetretene Saft durch Pressen (Keltern) von den Hüllen und Stielen (Kämmen) getrennt und in offenen oder geschlossenen, mit einer kleinen Öffnung versehenen Gefäßen der Gärung überlassen.

Der durch Pressen erhaltene Saft (Most) enthält Wasser, Traubenzucker, Dextrin, Gummi, Eiweiskörper, Pflanzenschleim, Farb- und unbekannte, indifferente (Extraktiv-) Stoffe, Weinstein, Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Gerbsäure und Aschenbestandteile, namentlich Phosphate und Kaliumsalze. Der Gehalt des Mostes an Zucker (10 bis 30 Proz.), Wasser (70 bis 80 Proz.) und Säure (0,5 bis 1 Proz.) bestimmt die Güte des Produktes; gute Jahrgänge liefern einen zuckerreichen und säurearmen Most.

Die Gärung des Mostes ist eine Selbstgärung, d. h. sie tritt unter dem Einflusse der Luft von selbst ein, ohne daß ein Zusatz von Hefe nötig ist. In der Regel wendet man Untergärung an, welche in 5 bis 20 Tagen beendigt ist, wonach man den jungen Wein von dem Bodensatze, welcher ein Gemenge von Hefe, Calciumtartrat, Weinstein u. s. w. ist, abzieht und ihn der Nachgärung überläßt. Hierbei bildet sich abermals ein beträchtlicher Absatz von ähnlicher Beschaffenheit wie der erste. Ist auch diese Gärung verlaufen, so zeigt der Wein nur dann noch einen Zuckergehalt, wenn es an dem zur völligen Umsetzung desselben nötigen Ferment fehlt, oder wenn durch den vergrößerten Alkoholgehalt das Ferment unwirksam gemacht wird, welche Fälle namentlich bei den Weinen

südlicher Himmelsstriche vorkommen. Der angenehm süße Geschmack, den junge Weine besitzen, rührt daher meistens nicht von einem Gehalt an Zucker, sondern von den vorhandenen Glycerinmengen her.

Im Wein finden sich fast alle Bestandteile des Mostes wieder, nebst deren Zersetzungsprodukten; die wichtigsten der letzteren sind Alkohol (5 bis 17 Vol.-Proz.), riechende Bestandteile, Bernsteinsäure und Glycerin. Beim Lagern des Weines treten die in demselben vorhandenen Säuren mit den Alkoholarten zu wohlriechenden, zusammengesetzten Ätherarten zusammen, welche den eigentümlichen feinen Geruch, die Blume oder das Boukett der Weine bedingen. Dasfelbe ist je nach der Sorte und dem Ursprunge der Weine sehr verschieden und darf nicht mit dem Wein-geruch verwechselt werden, den man bei jedem Weine beobachtet und der von Pelargonsäureäthyläther herrührt, welcher sich bei der Nachgärung bildet.

Bei der Darstellung von rotem Weine aus blauen Trauben läßt man den Most mit den Hülsen und Kämmen gären. Der bei der Gärung entstehende Alkohol löst den blauen Farbstoff (Önocyan) der Hülsen auf. Diese Lösung wird aber durch die im Moste vorhandenen freien Säuren rot. Außer dem Farbstoffe wird der in den Hülsen und Kämmen reichlich enthaltene Gerbstoff gelöst, wodurch der rote Wein seinen eigentümlichen zusammenziehenden Geschmack erhält.

Das Verhältnis zwischen den Hauptbestandteilen des Traubensaftes, Zucker, Säure und Wasser stimmt in guten Mosten ziemlich überein. Bei mangelhaft zusammengesetztem Moste sucht man manchmal, gestützt auf chemische Analyse, künstlich in dem Weine ein solches Verhältnis der Bestandteile herzustellen, daß dasfelbe dem guten Moste nahe kommt. Dies kann auf dreierlei Weise geschehen:

1) durch Zusatz von Zucker zu zuckerarmem Moste (Chaptalisieren);

2) durch Zusatz von Zucker und Wasser zu zuckerarmem und säurereichem Moste (Gallisiren);

3) durch nochmaliges Gärenlassen der Trestern mit Zuckerwasser (Petiotisieren).

Schaumwein (Champagner) enthält das bei der Nachgärung entstandene Kohlensäureanhydrid, 6 bis 7 Volumina.

Aus Äpfel-, Birnen-, Stachelbeer- und Johannisbeersaft werden in ähnlicher Weise wie aus Traubensaft die Obstweine gewonnen; ähnlich wird aus dem Honig der Honigwein oder Meth bereitet, indem man eine Honiglösung mit Hefe versetzt und sie gären läßt.

Bierbrauerei. Das Bier ist ein unvollständig vergorenes, noch langsam gärendes geistiges Getränk, das man aus stärkemehlhaltigen Substanzen unter Zusatz von Hopfen und ohne Destillation darstellt. Seine Darstellung, das Brauverfahren, zerfällt in drei Hauptoperationen, nämlich in:

1) die Bereitung des Malzes;

2) die Darstellung der Bierwürze, einer aus Malz und Hopfen bereiteten, zucker- und dextrinhaltigen Flüssigkeit;

3) die Gärung der Bierwürze und weitere Behandlung des Bieres.

1) Das Malzen des Getreides, wozu in der Regel Gerste dient, ist ein unterbrochener Keimprozeß, und hat den Zweck, in dem Getreide einen eiweißartigen Körper, die Diastase, zu erzeugen, welcher bei dem Brauprozeß die Umwandlung des Stärkemehls in Traubenzucker und Dextrin bewirkt. Man versetzt daher das Getreide in die Bedingungen, welche

dem Keimen am günstigsten sind: Sättigung des Kornes mit Feuchtigkeit, eine Temperatur zwischen 5° und 40° , Abhaltung des Lichtes, Diese Bedingungen werden durch das Einquellen der Gerste in Wasser, welches im Quellbottich geschieht, und durch das Keimen (Wachsen), welches auf der Malztenne vor sich geht, erfüllt. Die Entstehung der Diastase, welche sich beim Keimen aus dem Kleber der Gerste bildet, muß in dem Momente unterbrochen werden, wo das Maximum derselben gebildet ist, was man gewöhnlich an der Länge des Keimwürzelchens erkennt, das die Länge des Kornes selbst nicht viel übersteigen darf. Die gekeimte Gerste, das Grünmalz, wird alsdann getrocknet. Das Trocknen nimmt man entweder bei gewöhnlicher Temperatur auf luftigen geräumigen Trockenböden vor, Luftmalz, oder man trocknet das Malz auf eigenen Vorrichtungen (Malzdarren) in der Wärme und erhält so das allgemeiner gebräuchliche Darrmalz. Nach dem Trocknen oder Darren des Malzes werden die Würzelchen beseitigt.

2) Die Darstellung der Würze zerfällt in drei Operationen: das Maischen, das Kochen der Würze und das Abkühlen der Würze.

a. Das Maischen hat zum Zwecke, nicht nur die in dem Malze schon enthaltenen löslichen Stoffe (Traubenzucker, Dextrin, eiweißartige Körper) auszuziehen, sondern namentlich das noch in großer Menge vorhandene Stärkemehl durch Einwirkung der Diastase in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln. Zu diesem Zwecke wird das Malz zerkleinert (geschrotten, gebrochen), in den Maischbottichen mit Wasser gemengt (das Einteigen) und sechs bis acht Stunden stehen gelassen, worauf man zum eigentlichen Maischen schreitet. Dieses wird auf zweierlei Weise vorgenommen:

α) Nach der Dekoktionsmethode (bayerisches Maischverfahren) teigt man das Malzschrot mit zwei Dritteln Wasser ein und läßt das in der Braupfanne zum Sieden erhitzte letzte Drittel Wasser unter beständigem Umrühren zufließen, wodurch die Temperatur auf 40° steigt. Die Wirkung der Diastase beginnt nun und die breiartige Maische (Dickmaische) verliert etwas von ihrer Konsistenz. Man schöpft dann einen Teil derselben in die Braupfanne und erhitzt zum Sieden. Die so behandelte Portion des Malzes hat dadurch ihre zuckerbildende Kraft eingebüßt, steigert aber, nachdem sie in den Maischbottich zurückgebracht wurde, die Temperatur des Gemenges und damit die Wirksamkeit der unveränderten Diastase. Dies wird nun noch ein- oder zweimal wiederholt, wodurch die Temperatur der im Bottiche befindlichen Maische bis auf 75° , die der Zuckerbildung günstigste Temperatur, steigt, wonach man das Umrühren unterbricht, die Maische durch zwei Stunden ruhig stehen läßt und hierauf die fertige Würze mittels eines Hahnes in ein tiefer gestelltes Gefäß, den Unterstock, abläßt. Auf den Rückstand gießt man kochendes Wasser und zieht die bei diesem Nachgusse entstehende zweite Würze ab, um daraus schwächeres Bier (Nachbier), Branntwein oder Essig zu erzeugen. Der ausgelaugte Rückstand (Treber), welcher immer noch Stärkemehl und Eiweißkörper enthält, dient als Viehfutter.

β) Nach der Infusionsmethode (englisches Maischverfahren) teigt man das Malzschrot mit $\frac{1}{4}$ der ganzen Wassermenge ein, gießt den zum Sieden erhitzten Rest des Wassers in mehreren Portionen auf, bis das Gemenge die nötige Temperatur hat.

b. Das Kochen der Würze hat zum Zweck, dieselbe zu konzentrieren, den Hopfen zu extrahieren und einen Teil der eiweißartigen Körper, welche

die Haltbarkeit des Bieres beeinträchtigen würden, zu koagulieren. Die weiblichen Blütenkätzchen der Hopfenpflanze, welche beim Bierbrauen zur Verwendung kommen, enthalten ein ätherisches Öl, das Hopfenöl, eigentümlich bittere, nicht näher gekannte Stoffe, sowie Harze und Gerbsäure. Man gibt den Hopfen erst dann zu, wenn die Eiweißkörper zum größten Teile schon koaguliert und abgeschöpft worden sind. Die in der Flüssigkeit zurückbleibenden Extraktivstoffe des Hopfens erteilen derselben nicht nur den aromatisch bitterlichen Geschmack, sondern scheinen auch bei der Gärung von Einfluß zu sein.

c. Das Kühlen der Würze bezweckt, der heißen Würze möglichst rasch soviel Wärme zu entziehen, als nötig ist, um die Gärung einleiten zu können. Es muß möglichst beschleunigt werden, weil die Würze in Berührung mit der atmosphärischen Luft, besonders bei einer Temperatur von 25 bis 30° groÙe Neigung hat, sich nachteilig zu verändern, namentlich Milchsäure zu bilden. Man kühlt in den Kühlschiffen durch Luft, oder besser durch Eis, und leitet die Würze nach dem Absetzen der Trübung, des Kühlgelägers, in groÙe Gärbottiche oder Fässer.

3) Die Gärung der Würze hat nicht allein den Zweck, den Traubenzucker in Alkohol zu verwandeln, sondern soll auch das Bier für die ganze Zeit seines Verbrauches mit Kohlensäureanhydrid versehen. Der Gärungsprozeß muß also so verzögert werden, daß die Hefe den vorhandenen Zucker erst nach und nach, zum Teil erst in dem Lagerkeller, in Alkohol und Kohlensäureanhydrid zerlegt. Zur Einleitung der Gärung versetzt man die Würze mit der nötigen Menge Hefe (das Stellen der Würze), worauf man die Hauptgärung meistens in groÙen offenen Bottichen in einem (7 bis 10°) kalten Keller vor sich gehen läßt. Nach beendeter Hauptgärung (Untergärung) wird die gegorene Würze (Jungbier) in Lagerfässer gebracht und darin bei möglichst niedriger Temperatur der Nachgärung überlassen. Diese wird so reguliert, daß das sich entwickelnde Kohlensäureanhydrid vollständig vom Bier absorbiert wird und daß es sich nicht in solcher Menge entwickelt, daß dadurch eine Trübung des Bieres durch das Aufrühren der sich immer absetzenden Hefe bewirkt wird. Aus den Lagerfässern wird das Bier, wenn die Nachgärung einige Zeit gedauert hat, in kleinere Fässer gefüllt und als abgelagertes Bier verkauft.

Die Bestandteile des Bieres sind: Wasser, Alkohol, Kohlensäureanhydrid, unzersetztes Malzextrakt (Traubenzucker, Dextrin und Eiweißkörper), Hopfenextrakt (Hopfenbitter und Hopfenöl), etwas Glycerin, geringe Mengen von Bernsteinsäure und Milchsäure und Aschenbestandteile, namentlich Phosphate und Kaliumsalze. Die Summe sämtlicher Bestandteile eines Bieres nach Abzug des Wassers heißt sein Gesamtgehalt, die Summe der nicht flüchtigen Bestandteile sein Extraktgehalt. Durchschnittlich enthält das Bier:

Alkohol	3,0 bis 5,0 Proz.
Kohlensäureanhydrid	0,1 „ 0,2 „
Extrakt (Malz- und Hopfenextrakt)	4,0 „ 9,0 „
Aschenbestandteile	0,2 „ 0,3 „
Wasser	92,5 „ 85,5 „

Branntwein- und Spiritusfabrikation. Unterwirft man eine gegorene alkoholartige Flüssigkeit der Destillation, so gehen Alkohol und Wasser über, während die nicht flüchtigen Bestandteile zurückbleiben. Die alkoholärmeren Destillate nennt man bekanntlich Branntwein, die alkoholreicheren Spiritus (Rektifizierter Weingeist, Sprit, Höchst-

rektifizierter Weingeist). Je nach dem Rohmaterial, aus welchem das Destillat gewonnen wurde, bietet dasselbe manche Unterschiede dar, da den Alkohol häufig bei der Destillation andere flüchtige Substanzen begleiten und denselben in seinen Eigenschaften, namentlich Geruch und Geschmack, abändern. So erzeugt man durch Destillation von geringeren Weinsorten in Frankreich und in anderen südlichen Ländern den Weinbranntwein, Franzbranntwein oder Kognak, welcher eine blafs-gelbe Farbe, einen angenehmen Geruch und gewürzhaften Geschmack besitzt, und aufser Alkohol und Wasser noch Gerbsäure und Fuselöl, ein Gemenge verschiedener homologer Alkohole der Äthylreihe mit vorherrschendem Amylalkohol, enthält. Pflaumen und Zwetschen, die man zerquetscht und mit zerdrückten Steinen in Gärung versetzt, liefern bei der Destillation den Zwetschenbranntwein, Kirschen, in ähnlicher Weise behandelt, den Kirschengeist (Kirschwasser), welche beide Branntweinarten ihren Geschmack einem Gehalte an Blausäure und Bittermandelöl, von dem Amygdalin der Kerne herstammend, verdanken. Der Rum wird aus mit Wasser verdünnter vergorener Rohrzuckermelasse gewonnen und verdankt sein Arom einem Gehalte an Äthylbutyrat; dasselbe charakterisiert den Arak, welcher in Ostindien aus gegorener Reismaische und dem zuckerhaltigen Saft der Dattelpalme dargestellt wird. Diese und andere besondere Branntweinsorten werden aber immer nur in geringer Menge erzeugt im Vergleiche mit der grossen Quantität Branntwein, welche man aus stärkeemehlhaltigen Materialien durch Maischen, Gären und nachfolgende Destillation in den Spiritusfabriken gewinnt. Als Rohmaterial dienen hierzu entweder Getreide oder Kartoffeln. Man unterscheidet demnach Getreide- oder Kartoffelbranntwein.

Um aus Getreide die weingare, d. h. richtig vergorene, zur Destillation geeignete Maische zu erhalten, bringt man geschroteten Roggen oder Weizen mit $\frac{1}{4}$ Teil geschrotetem lufttrockenem Gerstenmalz in den Maischbottich und rührt das Ganze mit Wasser von 60° zu einem dicken Teig an. Nach einer halben Stunde bringt man denselben durch Zugießen von heissem Wasser oder durch einströmenden Wasserdampf auf die Zuckerbildungstemperatur (75°) und überlässt ihn dann solange der Ruhe, bis das Stärkemehl des Getreides durch die im Malze enthaltene Diastase vollständig in Traubenzucker verwandelt ist. Nach vollendeter Zuckerbildung kühlt man die Maische ab, versetzt sie mit Hefe und überlässt sie der Gärung (Obergärung). Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erhalten, muss beim Maischen das Stärkemehl möglichst vollkommen in Traubenzucker und bei der Vergärung dieser möglichst vollkommen in Alkohol übergeführt werden.

Aus Kartoffeln erhält man weingare Maische, indem man dieselben kocht, sie, solange sie noch heiss sind, zu einem dünnen Brei zerreibt und diesen hierauf mit Malz und warmem Wasser einmaischt. Es folgt das Kühlen, weiter das Stellen mit Hefe und die Gärung. Man erhält aus Kartoffeln verhältnismässig mehr Branntwein als aus Getreide. Der Kartoffelbranntwein ist aber in der Regel reicher an Fuselöl, schwerer zu reinigen und deshalb in vielen Fällen minder geschätzt als der Getreidebranntwein.

Die weingare Maische unterwirft man schliesslich der Destillation. Diese wird in kleineren Brennereien in einfachen Destillierapparaten, bestehend aus Blase, Helm und Kühlfass, ausgeführt. In grösseren Brennereien dagegen wendet man jetzt fast ausschliesslich mehr oder weniger komplizierte Destillierapparate an, welche unter Ersparnis an Brennstoff und Zeit aus der alkoholarmen Maische unmittelbar ein alkoholreiches Destillat zu erzeugen gestatten und zugleich die Beseitigung des minder

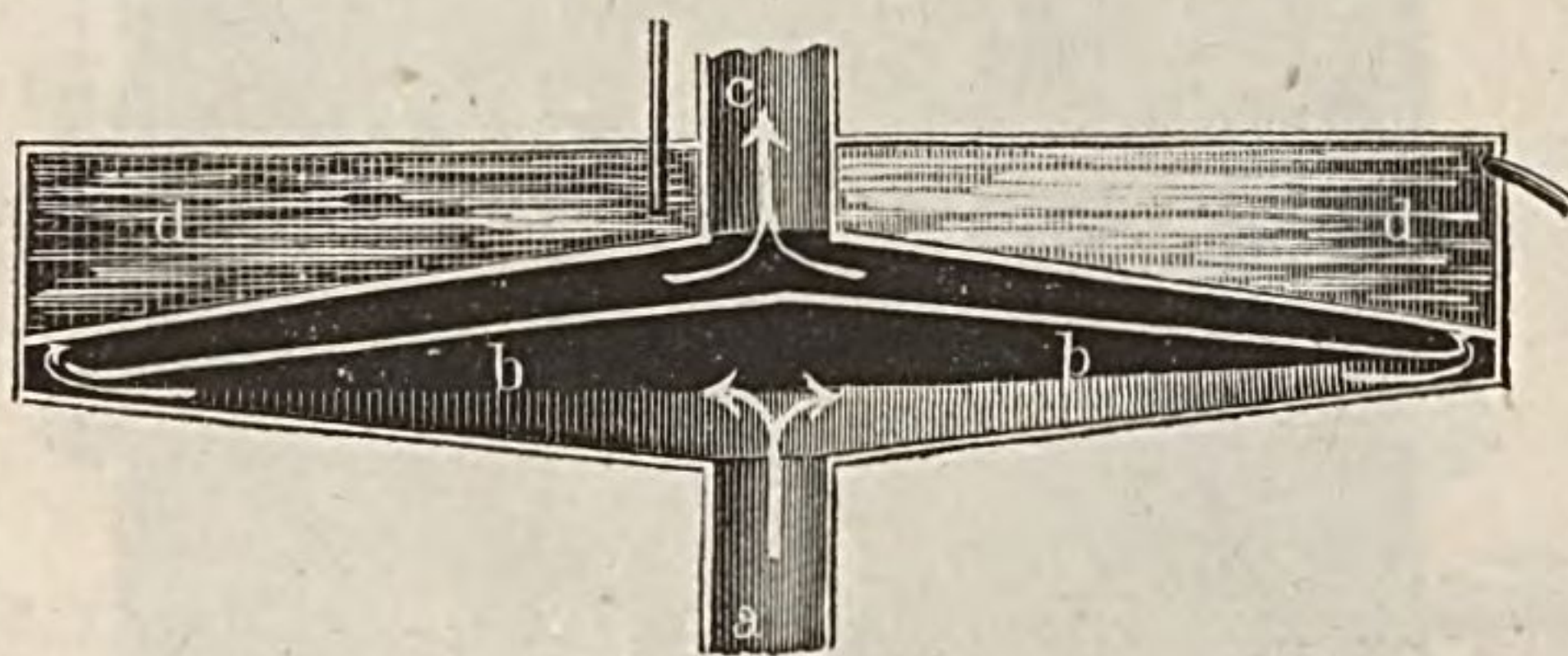
flüchtigen Fuselöles vollständiger vermitteln. Die einzelnen, bei diesen Apparaten zur Benutzung gelangenden Vorrichtungen, die man in verschiedener Weise kombiniert, sind: der Vorwärmer, der Dephlegmator und der Rektifikator.

Der Vorwärmer bezweckt, einen Teil der latenten Wärme der Alkohol- und Wasserdämpfe auf die Maische zu übertragen und so neben einer entsprechenden Kondensation auch eine namhafte Ersparnis an Brennmaterial zu erzielen, da bei den einfachen Destillierblasen die Abkühlung einzig durch Wasser besorgt wird, welches, nachdem es hinreichend warm geworden, ohne weitere Verwendung abfließt.

Die Rektifikatoren sind Gefäße, in welche die gemischten Alkohol- und Wasserdämpfe durch ein bis zum Boden reichendes Rohr gelangen und sich dort zu einer Flüssigkeit (Lutter) verdichten. Durch die nachströmenden Dämpfe wird diese Flüssigkeit erwärmt, kommt ins Kochen, destilliert zum zweitenmale (Rektifikation) und liefert ein alkoholreicheres Destillat.

Die Dephlegmatoren sind Gefäße, deren Wände durch Wasser oder Maische bis zu einem gewissen Grade abgekühlt werden. In denselben wird das Gemisch von Alkohol- und Wasserdampf in alkoholreichere Dämpfe und alkoholarme Flüssigkeit, das Phlegma, geschieden, welches letzteres in den Rektifikator oder die Blase zurückfließt. Dampf von 15 bis 20 Proz. Alkohol, welcher aus einer bei 98° siedenden Flüssigkeit aufgestiegen ist, zerlegt sich in einem Dephlegmator von 94° in eine

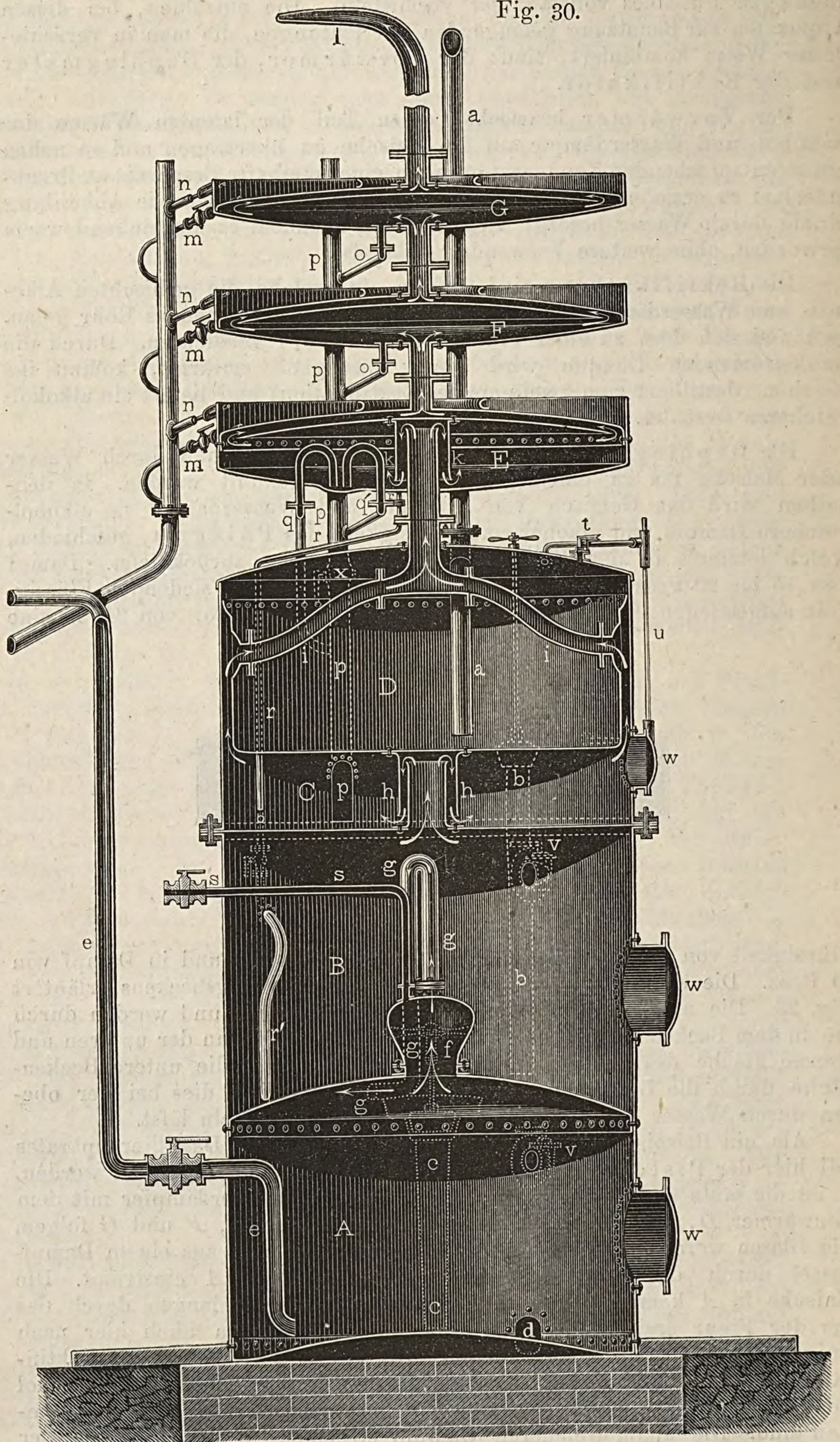
Fig. 29.



Flüssigkeit von 7 Proz. Alkohol, welche bei 94° siedet und in Dampf von 50 Proz. Die Einrichtung eines solchen Niederschlagungsbeckens erläutert Fig. 29. Die alkoholischen Dämpfe treten durch *a* ein und werden durch die in dem Becken befindliche flache Scheibe *b* genötigt, an der unteren und oberen Fläche des Beckens hinzustreichen. Während die untere Beckenfläche durch die Luftströmung gekühlt wird, geschieht dies bei der oberen durch Wasser *d d*, dessen Zu- und Abfluß sich regeln läßt.

Als ein Beispiel eines solchen zusammengesetzten Destillierapparates soll hier der Pistoriussche Apparat, Fig. 30 (a. f. S.), angeführt werden. *A* ist die erste und *B* die zweite Maischblase, *C* der Verdampfer mit dem Vorwärmer *D*, worauf die Niederschlagungsbecken *E*, *F* und *G* folgen. Die Blasen werden mittels Wasserdampf erhitzt, welcher aus einem Dampfkessel durch das Rohr *e* in die erste Maischblase *A* einströmt. Die Maische in *A* kommt bald zum Sieden, die Dämpfe gelangen durch das aus der Figur ersichtliche Rohr *g* nach *B* und bringen auch hier nach einiger Zeit die Maische zum Sieden. Die zweite Blase wirkt als Rektifikator, indem die aus derselben entweichenden Dämpfe schon mehr Alkohol enthalten als die Dämpfe, welche aus der ersten Blase herübergekommen sind. Die alkoholreicheren Dämpfe streichen in der Richtung der

Fig. 30.

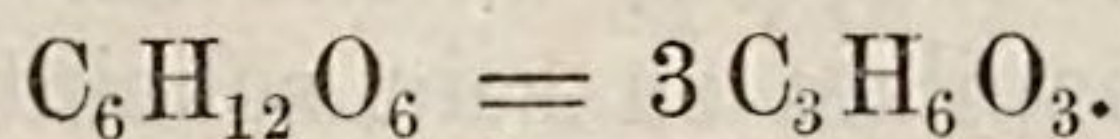


Pfeile nach dem Verdampfer *C*. Anfänglich kondensieren sie sich hier; später erhitzen sie den dort befindlichen Lutter zum Sieden und gelangen von hier aus in den Dephlegmator *E*; die Einrichtung ist so getroffen, daß die Dämpfe auf ihrem Wege dahin die im Vorwärmer *D* befindliche Maische erwärmen. Die alkoholreichen Dämpfe gehen weiter nach dem zweiten, dann nach dem dritten Becken und entweichen dephlegmiert durch das Rohr *l* in den Kühler.

Die Entfuselung des Branntweins ist bei Anwendung zusammengesetzter Destillierapparate, welche ohnehin nur die flüchtigsten Bestandteile der Maische in die Vorlage gelangen lassen, meistens überflüssig, da die Erfahrung gezeigt hat, daß, wenn man Weingeist durch Rektifikation auf einen Gehalt von 90 Proz. bringt, er frei von Fuselöl ist, welches höher als Alkohol siedet. Wo man aber mit einfachen Destillierapparaten arbeitet, tritt häufig eine so namhafte Verunreinigung des Produktes mit Fuselöl ein, daß man dieses vor der Verwendung beseitigen muss, wozu gewöhnlich Filtrieren durch gut ausgeglühte Holzkohle oder Rektifikation mit derselben dienen.

Brotbäckerei. Die Brotbäckerei beruht insofern auf der Alkoholgärung, als ein Teil des Stärkemehles in Traubenzucker und dieser in Alkohol und Kohlensäureanhydrid verwandelt wird. Das Mehl wird mit Wasser zu einem Teig angemacht und diesem bei der Darstellung von Weißbrot (Weizenbrot) Hefe, bei der Darstellung von Schwarzbrot (Roggenbrot) Sauerteig, d. h. in Gärung begriffener Teig, der bis zum nächsten Backen aufbewahrt wird, zugesetzt. Der durch die Gärung entstandene Alkohol entweicht, während das Kohlensäureanhydrid aus dem klebrigen Teile nicht leicht entweichen kann, sich zu größeren Blasen sammelt und so das Aufgehen des Teiges bewirkt welches am Ofen noch weiter erfolgt, bis durch die Hitze das Aufhören des Gärens bewirkt wird. Feines Backwerk wird auch wohl durch Ammoniums sesquikarbonat aufgetrieben (s. S. 319). Weizenbrot ist reicher an Stärkemehl und ärmer an Kleber, daher leichter verdaulich, aber weniger nahrhaft als das Roggenbrot.

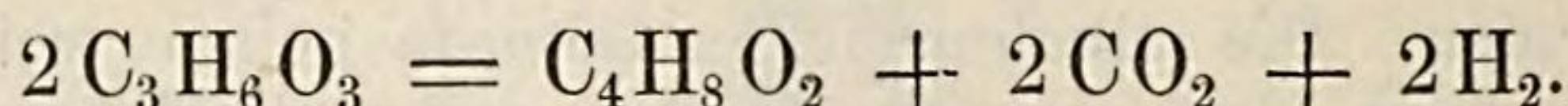
Milchsäuregärung findet statt, wenn man verdünnte Lösungen von Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker oder Dextrin, mit faulendem Käse und Schlemmkreide gemengt, einer Temperatur von 25 bis 30° aussetzt:



Der Pilz, welcher dabei wirksam ist, besteht aus cylindrischen Stäbchen (Bakterien). Derselbe entsteht auch häufig neben jenem, welcher die Alkoholgärung veranlaßt, und ein Teil des Zuckers geht dann einfach in Milchsäure über, weshalb man letztere sehr oft in alkoholhaltigen gegorenen Flüssigkeiten antrifft. Sobald die Flüssigkeit sauer wird, hört die Zersetzung auf. Um die Gärung zu befördern, setzt man daher Schlemmkreide oder Zinkoxyd zu, wodurch die gebildete Milchsäure gebunden wird (vergl. S. 78).

Buttersäuregärung tritt als Fortsetzung der Milchsäuregärung ein, wenn man die bei derselben erhaltene Flüssigkeit

längere Zeit bei einer Temperatur über 30° stehen läßt; es entwickelt sich Kohlensäureanhydrid und Wasserstoff und die Milchsäure wird in Buttersäure verwandelt:



Schleimige Gärung. Bei dieser Gärung verwandelt sich der Zucker unter gewissen nicht genauer gekannten Umständen in Milchsäure, Mannit und eine besondere Art von Gummi.

Essiggewinnung aus geistigen Flüssigkeiten (Essiggärung). Es ist S. 41 erwähnt, daß man Essigsäure durch Oxydation von Alkohol darstellen kann. Reiner Alkohol wird für sich an der Luft, auch wenn er mit Wasser verdünnt ist, nicht oxydiert; aber in Berührung mit Platinschwarz verwandelt er sich zuerst in Aldehyd und dann in Essigsäure. Derselbe Prozeß findet statt, wenn verdünnter Alkohol mit Essig oder gewissen, in Umsetzung begriffenen stickstoffhaltigen Substanzen in Berührung ist. Solche Substanzen sind Eiweiß, Kleber, Malzextrakt, Hefe, saurer Wein, Weintrester etc. Es ist hier ebenfalls ein organisiertes Ferment, der sogenannte Essigschimmel oder Essigpilz (*Mycoderma aceti*) thätig, dessen Keime wie jene der Hefenzelle sehr verbreitet sind und sich auf der Oberfläche von Flüssigkeiten entwickeln, welche nach ihrer Zusammensetzung für die Vegetation des Pilzes geeignet sind; Wein, Bier und ähnliche alkoholhaltige Flüssigkeiten, der Luft in mäßiger Wärme ausgesetzt, überziehen sich alsbald mit einer dünnen weißen Haut, welche ganz aus Essigpilzen besteht und die darunter befindliche Flüssigkeit wird sauer. Überläßt man größere Mengen von solchen der Essigbildung zugänglichen Flüssigkeiten dieser, so stellt sich neben der auf der Oberfläche auftretenden Membran der Essigpilze als Ablagerung eine gallertartige Masse, die sogenannte Essigmutter, ein, welche ein besonderes Entwicklungsprodukt des Essigpilzes zu sein scheint. Dadurch, daß die Essigmutter in ihrem großen Volumen eine nicht unbedeutende Menge fertigen Essigs enthält, ist sie in hohem Grade befähigt, in alkoholhaltigen Flüssigkeiten die Essigbildung einzuleiten. Wahrscheinlich wird durch den Essigpilz, gleichwie durch Platinschwamm und Platinmohr, der Sauerstoff der Luft in Ozon übergeführt und durch letzteres die Oxydation bewirkt.

Die Essigbildung findet bei ungehindertem und hinreichendem Zutritte des atmosphärischen Sauerstoffs zu der alkoholhaltigen Flüssigkeit bei einer Temperatur von 10° und darüber statt; am geeignetsten ist eine Temperatur von 25 bis 35°, bei welcher die Oxydation des Alkohols verhältnismäßig rasch verläuft. Die Alkohol haltenden Flüssigkeiten, welche man zur Gewinnung von

Essig benutzt, dürfen nicht weniger als 3 und nicht mehr als 10 Proz. Alkohol enthalten.

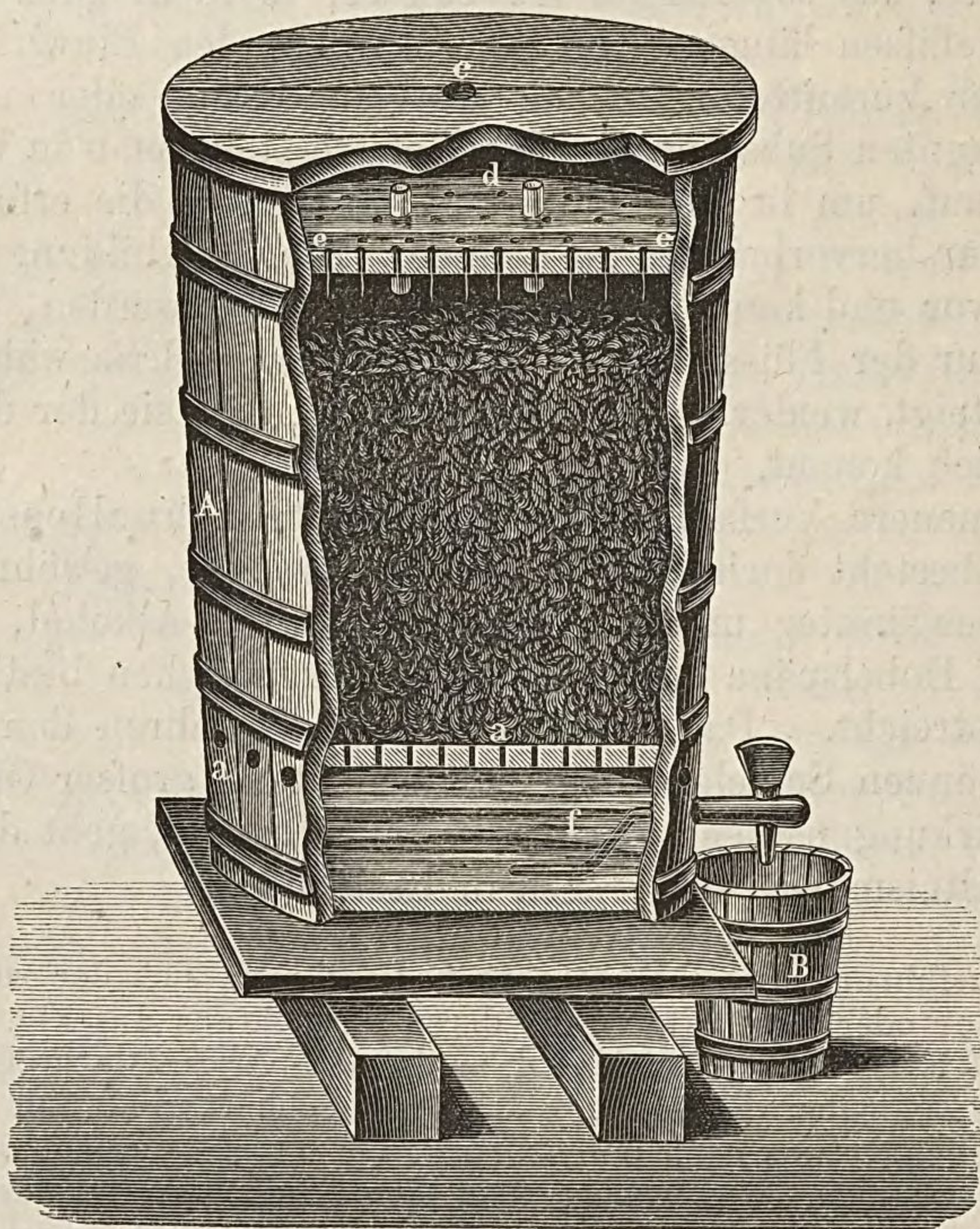
Nach dem älteren, langsamen Verfahren der Essigerzeugung, welches man häufig auch im kleineren Mafsstabe in den Haushaltungen zur Anwendung bringt, überläßt man die zur Essigbildung geeignete Flüssigkeit, wie Wein, Bier, Obstwein und dergleichen, das sogenannte Essiggut, in nicht ganz gefüllten offenen Gefäßen längere Zeit der oxydierenden Einwirkung der Luft unter Vermittelung schon fertigen Essigs oder einer der oben genannten Substanzen. Die Gefäße stellt man in heizbaren Räumen auf, um in den kälteren Jahreszeiten die erforderliche Temperatur hervorbringen zu können. Die Essigbildung schreitet langsam vor und kann als beendet angesehen werden, wenn die Temperatur der Flüssigkeit in den Gefäßen, welche während der Gärung steigt, wieder so weit gesunken ist, daß sie der der Essigstube gleich kommt.

Das neuere Verfahren, die sogenannte Schnellessigfabrikation, besteht darin, daß man das Essiggut, gewöhnlich mit Wasser verdünnter und mit Essig versetzter Alkohol, tropfenweise auf Hobelspäne fallen läßt, zwischen welchen beständig ein Luftzug streicht. Da man bei diesem Verfahren den Alkohol in sehr dünnen Schichten, also mit bedeutend großer Oberfläche, der Einwirkung passend erwärmter Luft aussetzt, geht das Essiggut verhältnismäßig sehr rasch in Essig über.

Zur Ausführung dieses Verfahrens bedient man sich der sogenannten Essigbilder oder Essigständer, deren Einrichtung aus Fig. 31 (a. f. S.) hervorgeht. Es sind große Bottiche *A*, an deren Umkreis etwa 25 cm über dem Boden sich Zuglöcher befinden, die schräg gebohrt sind und mit ihrer inneren Öffnung etwas nach unten liegen, um ein Herausrinnen des Essiggutes zu vermeiden. Unmittelbar über den Zuglöchern befindet sich ein falscher durchlöcherter Boden *a* und ein ähnlicher *d* ist im oberen Teile des Fasses angebracht, in welchem sich außer den vielen kleinen noch vier größere Bohrlöcher von 3 bis 6 cm Weite befinden, in welche man Glasröhren luftdicht einsetzt, so daß dieselben über und unter demselben herausragen. Sie haben den Zweck, der durch die Zuglöcher einströmenden Luft Auswege zu geben. Oben wird der Bottich mit einem gut schließenden Deckel versehen, in dessen Mitte sich eine mit einem Schieber verschließbare Öffnung *c* befindet. Der Raum zwischen den beiden durchlöchernten Böden wird mit Buchenholzhobelspänen angefüllt, die vorher mit heißem Wasser ausgelaugt, gut getrocknet und dann mit Essig getränkt werden. Wenn die Essigständer in dieser Weise vorgerichtet sind, gießt man das Essiggut, gewöhnlich ein Gemenge von 1 Vol. Branntwein von 50 Proz. Tr., 2 Vol. fertigen Essig und 6 Vol. Wasser, durch die Öffnung des Deckels auf den oberen Siebboden. Daselbe fließt von hier nach abwärts, kommt so auf die Hobelspäne, auf denen es sich ausbreitet und der unten durch die Zuglöcher eindringenden Luft eine sehr große Oberfläche darbietet. Infolge der Sauerstoffabsorption entwickelt sich im Inneren des Essigständers soviel Wärme, daß die Luft darin in fortwäh-

render Strömung von unten nach oben erhalten wird. Die Luftzirkulation in dem Essigbilder wird durch den im Deckel angebrachten Schieber reguliert, was jedoch auch durch teilweises Verschließen der unteren Luftzutrittsöffnungen geschehen kann. Der am Boden des Fasses sich ansammelnde Essig fließt durch das heberförmige Rohr *f* in das vorgesetzte Gefäß *B* ab. Gewöhnlich ist es nötig, das Aufgießen zwei- bis dreimal

Fig. 31.



zu wiederholen, um den Essig fertig zu machen. Die regelmässige Arbeit der Essigbilder ist wesentlich bedingt durch die Einhaltung der richtigen Temperatur, welche 36 bis 40° sein soll und durch Thermometer stets kontrolliert wird.

§. 127. **Konservierung organischer Körper.** Das Konservieren organischer Substanzen bezweckt, selbe vor den im Vorhergehenden näher geschilderten freiwilligen Zersetzungen zu bewahren und sie längere Zeit unverändert zu erhalten. Das Eintreten der Fäulnis und Gärung kann auf verschiedene Weise verhindert werden, und zwar:

1) Durch Abhaltung der Luft. Fäulnis und Gärung treten nicht ein bei vollständigem Abschlufs der Luft. Daselbe

wird erreicht, wenn man Luft durch glühende Röhren oder durch konzentrierte Schwefelsäure oder durch eine längere Schicht von Baumwolle leitet, wodurch in den ersteren Fällen die in der Luft enthaltenen Keime zerstört, im letzteren Falle zurückgehalten werden. Oft genügt schon das bloße Verschließen einer Flasche mit einem Baumwollenpfropfen, um eine in ihr enthaltene, leicht in Fäulnis oder Gärung übergehende Substanz davor zu schützen.

2) Durch Trocknen. Der grofse, an 80 bis 90 Proz. herankommende Wassergehalt der Tier- und Pflanzenkörper ist eine der hauptsächlichsten Ursachen ihrer leichten Zersetzbarkeit.

3) Durch Frostkälte. Frostkälte verhindert den Beginn und das Fortschreiten der Fäulnis und Gärung. Oft genügt es, die organischen Körper in gewöhnlichen Kellern oder Eiskellern, in welchen eine mittlere Temperatur von 8 bis 10° herrscht, aufzubewahren, um die Fäulnis und Gärung hintanzuhalten.

4) Durch Siedehitze. Wie durch Kälte, so wird auch durch Siedehitze (Zerstörung der Fermente) Beginn und Fortschritt der Fäulnis und Gärung verhindert. Bei einer in geistiger Gärung befindlichen Flüssigkeit genügt es, dieselbe auf 70 bis 80° zu erwärmen, um das Aufhören der Gärung zu bewirken.

5) Durch chemisch wirkende und giftige, sogenannte fäulniswidrige Substanzen. Zu diesen gehören Alkohol, Zucker, Gerbsäure, Phenol, Kreosot, Salicylsäure, Borsäure, arsenige Säure, viele giftige und nicht giftige Salze, wie Merkurichlorid, Kupfervitriol, Eisenvitriol, Alaun, Zinkchlorid, Natriumacetat, Natriumchlorid, Salmiak u. s. w. Sie wirken dadurch, dafs sie durch ihre giftige Wirkung die Keime töten oder mit den fäulnisfähigen Stoffen Verbindungen eingehen, die der Fäulnis und Gärung widerstehen.

Je nach der Beschaffenheit des zu konservierenden Gegenstandes wendet man das eine oder das andere dieser Konservierungsmittel oder mehrere derselben zugleich an. So beruht die Erhaltung der Eier durch Einlegen in Kalkmilch oder Überziehen mit Öl, Kollodium oder Wasserglas, die Konservierung des Fleisches durch Überziehen mit Paraffin, die Aufbewahrung des Fleisches unter einer undurchdringlichen Fettschicht auf der Abhaltung der Luft. Fleisch kann auch dadurch konserviert werden, dafs man es in eine Lösung von Natriumthiosulfat eintaucht und dann in luftdicht verschließbaren Gefäfsen einer Atmosphäre aussetzt, welcher der Sauerstoff und die Fäulnis verursachenden Keime dadurch entzogen sind, dafs man Luft durch mehrere erhitzte Glasröhren,

welche theils grobgestoßene Holzkohle, theils eine Mischung von Holzkohle und Schwefel enthalten, leitet. Wie durch Abhaltung der Luft, so läßt sich Fleisch auch durch Wasser entziehen und durch Tränken, Imprägnieren, mit einer fäulniswidrigen Substanz konservieren und zwar durch Einsalzen oder durch Räuchern. Beim Einsalzen wirkt das Kochsalz in zweierlei Weise; einmal indem es dem Fleisch Wasser entzieht, dann aber auch dadurch, daß es als fäulniswidrige Substanz direkt die Zersetzung aufhält. Durch das Kochsalz wird dem Fleische jedoch nicht bloß Wasser, sondern auch $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der löslichen Fleischbestandteile entzogen, welche mit dem Wasser die sogenannte Salzlake bilden. Da sonach mit dieser Lake aus dem Fleische ein großer Teil der für die Verdauung und Ernährung besonders wichtigen Bestandteile entfernt wird, so stellt das gesalzene Fleisch ein weniger vollkommenes Nahrungsmittel dar als das frische. Beim Räuchern des Fleisches wird demselben ein großer Teil seines Wassergehaltes entzogen und zugleich werden durch das sich im Rauche vorfindliche Kreosot die eiweißartigen Bestandteile des Fleisches koaguliert und dadurch in einen minder veränderlichen Zustand gebracht. Häufig verbindet man Salzen und Räuchern miteinander, um dem Fleische einen pikanten Salzgeschmack zu erteilen, z. B. beim Schinken. Um Nahrungsmittel aufzubewahren, legt man sie auch wohl in Essig, welcher denselben Wasser entzieht und die löslichen Eiweißstoffe fällen. Das Pasteur'sche Verfahren, den Wein zu konservieren, indem man ihn bis auf 60° erwärmt, beruht auf der Zerstörung der Fermente. Die Appert'sche Methode zur Konservierung der Nahrungsmittel beruht auf der Austreibung und Absperrung der Luft, auf der Gerinnung der Eiweißkörper und auf der Zerstörung der Keime durch Kochen. Fleisch konserviert man nach dieser Methode, indem man es durch Kochen oder Braten für den Verbrauch vorrichtet, in Büchsen von Weißblech einschließt, diese zulötet und dann noch einige Zeit in siedendem Wasser verweilen läßt. Gemüse werden zuerst gekocht, getrocknet, gepreßt, dann in die Blechbüchsen gebracht und ebenso behandelt wie das Fleisch. Das Einsieden der Früchte in Dunst, wie es in den Haushaltungen oft ausgeführt wird, beruht ebenfalls auf diesen Verhältnissen, während man beim Einsieden mit Zucker den Saft der Früchte in eine konzentrierte Lösung verwandelt, die nicht in Gärung versetzt wird, da nur verdünnte Zuckerlösungen gären.

Um Holz zu konservieren, entfernt man entweder das Wasser durch Trocknen und bewahrt es durch Überzüge (Firniss, Teer, Pech) vor der Einwirkung der Luft und Feuchtigkeit, oder man entfernt die fäulnisfähigen Stoffe (Saftbestandteile) durch Auslaugen mit kaltem oder heißem Wasser oder Wasserdampf, oder man

imprägniert das Holz mit Lösungen fäulniswidriger Substanzen. Hierzu verwendet man kreosothaltige Flüssigkeiten, Lösungen von Kupfer-, Eisen- oder Zinkvitriol oder Mercurichlorid.

Anatomische Präparate und zoologische Naturalien werden durch Aufbewahren in Alkohol, Glycerin oder Petroleum, Tierbälge etc. durch Bestreichen mit einer Lösung von Mercurichlorid oder arseniger Säure vor der Zerstörung geschützt.

ALPHABETISCHES REGISTER.

A.

- | | | |
|---|---|--|
| <p>Abietinsäure 179.
 Acetal 42.
 Acetaldehyd 41.
 Acetamid 51.
 Acetate 48.
 Aceton 43.
 Acetone 43.
 Acetonitril 52.
 Acetyl 41.
 Acetylchlorid 47.
 Äthylen 95.
 Acetylperoxyd 47.
 Acetylsäure 46.
 Acetylsulfid 50.
 Acetylverbindungen 46.
 Aconitin 201.
 Aconitsäure 84.
 Acrolein 92.
 Acrylaldehyd 92.
 Acrylsäure 93.
 Äpfelsäure 81.
 Äpfelsäure Salze 81.
 Äsculin 126.
 Äthan 16.
 Äthen 216.
 Äther 25, 29.
 Äther, gemischte 26.
 Äther, zusammengesetzte 25.
 Ätherische Öle 172.
 Äthersäuren 25.
 Äthin 95.
 Äthylacetat 49.
 Äthyläther 29.
 Äthylalkohol 26.
 Äthylamin 37.
 Äthylanilin 144.
 Äthylborat 35.
 Äthylbromid 31.
 Äthylbutyrat 62.
 Äthylchlorid 31.</p> | <p>Äthylcyanat 35.
 Äthylcyanid 32.
 Äthylen 68.
 Äthylenacetat 73.
 Äthylenäther 73.
 Äthylenalkohol 72.
 Äthylendichlorid 72.
 Äthylenchlorhydrin 72.
 Äthylendiamin 74.
 Äthylenmilchsäure 79.
 Äthylenoxychlorid 73.
 Äthylenoxyd 73.
 Äthylenverbindungen 72.
 Äthylformiat 58.
 Äthylhydrosulfid 35.
 Äthylisocyanid 32.
 Äthyljodid 31.
 Äthylkarbimid 35.
 Äthylkarbonate 34.
 Äthylisocyanat 35.
 Äthylmercaptan 35.
 Äthylnitrat 33.
 Äthylnitrit 34.
 Äthyloxyd 29.
 Äthylphosphate 34.
 Äthylschwefelsäure 33.
 Äthylsilicate 35.
 Äthylsulfat 33.
 Äthylsulfid 36.
 Äthylverbindungen 23.
 Äthylwasserstoff 16.
 Äthylzink 40.
 Alanin 78.
 Albumin 206.
 Albumine 205.
 Albuminate 204.
 Albuminoide 216.
 Aldehyd 41.
 Aldehyd-Ammoniak 42.
 — saures schweflig-saures 42.
 Aldehyde 41.</p> | <p>Alizarin 171.
 Alkaloide 193.
 — sauerstofffreie 195.
 — sauerstoffhaltige 197.
 Alkanna 187.
 Alkarsin 57.
 Alkohol, absoluter 27.
 Alkoholate 26.
 Alkohole 23.
 Alkoholometer 28.
 Alkoholometrie 28.
 Alkoholradikale 15.
 Alloxan 128.
 Alloxanthin 128.
 Alloxanthinsäure 128.
 Allyläthyläther 91.
 Allylbenzol 164.
 Allylalkohol 91.
 Allyljodid 92.
 Allylschwefelsäure 91.
 Allylsenföhl 91.
 Allylsulfid 91.
 Allylverbindungen 91.
 Aloe 181.
 Aloin 192.
 Aluminiumacetate 48.
 Ameisensäure 57.
 Ameisensäureäthyläther 58.
 Ameisensaure Salze 58.
 Amide 51.
 Amidobenzol 143.
 Amidobenzole 143.
 Amidobenzoensäuren 157.
 Amidotoluole 152.
 Aminbasen 36.
 Amine 36.
 Ammoniakbasen 38.
 Ammoniakgummi 182.
 Ammoniumacetat 48.
 Ammoniumbasen 38.
 Ammoniumcyanat 14.
 Ammoniumisocyanat 14.
 Ammoniumformiat 58.
 Amylosen 113.
 Ammoniumoxalat 76.</p> |
|---|---|--|

Amygdalin 155.
 Amylacetat 64.
 Amylalkohol 63.
 Amylvalerat 64.
 Amylverbindungen 65.
 Analyse, Elementar- 2.
 Anilide 144.
 Anilin 143.
 Anilinfarben 153.
 Anisalkohol 159.
 Anisaldehyd 159.
 Anissäure 159.
 Anthracen 171.
 Anthrachinon 171.
 Antipyrin 195.
 Apperts Methode zum
 Konservieren der Nah-
 rungsmittel 250.
 Aquae destillatae 173.
 Arabin 118.
 Arabinose 112.
 Aromatische Verbindungen
 132.
 Arak 242.
 Arrowroot 117.
 Arsendimethyl 57.
 Asa foetida 182.
 Asparagin 81.
 Asphalt 181.
 Asphalt, künstlicher 181.
 Athmung 224.
 Atropin 201.
 Aurin 139.
 Auswurfstoffe 231.
 Azofarbstoffe 146.
 Azolithmin 150.
 Azoverbindungen 144.

B.

Baldriansäure 64.
 Balsame 178.
 Balsamum copaivae 179.
 Balsamum peruvianum
 179.
 Basen, organische 193.
 Bassoragummi 119.
 Bassorin 119.
 Bauchspeichel 228.
 Baumwolle 124.
 Benzaldehyd 156.
 Benzin 22.
 Benzoeharz 179.
 Benzoessäure 157.
 Benzol 136.
 Benzolsulfonsäuren 141.
 Benzoylamidoessigsäure
 157.
 Benzoylglykokoll 157.
 Benzylalkohol 155.

Benzylchlorid 155.
 Berberin 202.
 Bernstein 181.
 Bernsteinkolophonium 181.
 Bernsteinöl 181.
 Bernsteinsäure 79.
 Bernsteinsäureanhydrid 80.
 Bernsteinsaure Salze 80.
 Bienenwachs 102.
 Bier 241.
 Bierbrauerei 239.
 Bieressig 46.
 Bierwürze 240.
 Bittermandelöl 156.
 Bittermandelöl, künstliches
 142.
 Bixin 189.
 Bitterstoffe 192.
 Betain 216.
 Blattgrün 190.
 Blauholz 188.
 Bleiacetat 48.
 Bleiessig 48.
 Blut 223.
 Blutalbumin 207.
 Blutfibrin 211.
 Blutkörperchen 223.
 Boräthyl 39.
 Borneokampfer 177.
 Branntwein 26, 241.
 Branntweinfabrikation
 241.
 Brechweinstein 83.
 Brenzkatechin 140.
 Brotbäckerei 245.
 Brucin 201.
 Butin 96.
 Butinnitrat 96.
 Buton 17.
 Butter 210.
 Buttersäure 61.
 Buttersäureäther 62.
 Buttersaure Salze 62.
 Butylalkohol 61.
 Butylalkohol, secundärer
 62.
 Butylalkohol, tertiärer 62.
 Butylverbindungen, Isome-
 rien ders. 62.
 Butyrate 62.

C.

Cellulose 120.
 Celluloid 122.
 Cerasin 119.
 Chaptalisiren des Weines
 239.
 Chinasäure 199.
 Chinin 199.

Chinidin 199.
 Chininsulfat 199.
 Chinolinbasen 194.
 Chinoidin 200.
 Chinon 140.
 Chitin 222.
 Chloral 53.
 Chloralhydrat 53.
 Chlorbenzoesäuren 157.
 Chloressigsäuren 52.
 Chloroform 55.
 Chlorophyll 190.
 Cholin 215.
 Cholsäure 203.
 Cholesterin 203.
 Chondrin 219.
 Chrysorhamninn 189.
 Chrysoidine 146.
 Chylus 229.
 Chymus 229.
 Cinchonidin 199.
 Cinchonin 200.
 Citraconsäure 85.
 Copaivabalsam 179.
 Copaivaöl 179.
 Copaivasäure 179.
 Cuproacetylen 95.
 Cuproacetylenchlorid 95.
 Cyan 11.
 Cyanide 11.
 Cyanmelid 14.
 Cyansäure 13.
 Cyansaure Salze 13.
 Cyanursäure 14.
 Cyanverbindungen 11.
 Cymol 165.

D.

Dammarharz 180.
 Dampfdichte, Bestimmung
 derselben 8.
 Daturin 201.
 Destillierte Wässer 113.
 Dextrin 118.
 Dextrose 110.
 Diacetamid 51.
 Diäthylamin 37.
 Dialursäure 128.
 Diastas 214.
 Diazoverbindungen 145.
 Digallussäure 161.
 Dioxindol 169.
 Dioxybenzol 140.
 Dioxytoluole 150.
 Doppelessig 46.
 Drachenblut 181.
 Dynamit 90.
 Dulcit 97.
 Durol 165.

E.

Ebonit 183.
 Eier 206.
 Eialbumin 206.
 Eieröl 206.
 Eigelb 206.
 Eisessig 46.
 Eiweifs 206.
 Eiweifskörper 204.
 Elaidinsäure 93.
 Elementaranalyse 2.
 — qualitative 3.
 — quantitative 4.
 Erdöl 17.
 Ernährung der Tiere 226.
 Erythrit 96.
 Essig 46, 246.
 Essigäther 49.
 Essigbilder 246.
 Essigfermente 246.
 Essiggährung 246.
 Essiggewinnung 246.
 Essiggut 246.
 Essigmutter 246.
 Essigsäure 46.
 Essigsäureanhydrid 47.
 Essigsäure Salze 48.
 Essigsprit 46.
 Essigständer 247.
 Euxanthinsäure 189.
 Excremente, feste 231.
 — flüssige 229.

F.

Fäces 229.
 Färberei 190.
 Fäulnis 233.
 Fäulnisfähige Stoffe 232.
 Fäulniswidrige Substanzen 249.
 Farbenlacke 185.
 Farbstoffe 185.
 — Anthracen- 171.
 — Azo- 146.
 — blaue 188.
 — Chinolin- und
 Pyridin- 195.
 — der Benzol-
 gruppe 139,
 152, 163.
 — gelbe 188.
 — grüne 190.
 — Indigo- 166.
 — Naphtalin- 170.
 — rote und violette
 186.
 — Teer- 186.

Farinzucker 107.
 Fermente 234.
 Fernambukholz 186.
 Fette 97.
 Fette, tierische 98.
 Fette, vegetabilische 99.
 Fette Öle 98.
 Fettkörper 15.
 Fettsäuren 24, 43.
 Fibrin 211.
 Fibrine 205, 211.
 Fibroin 222.
 Fichtenharz 179.
 Firnisse 184.
 Flachsfasern 123.
 Flavon 188.
 Flechtenrot 150.
 Flechtensäuren 150.
 Fleisch 212.
 Fleischbrühe 213.
 Fleischextrakt 213.
 Fleischflüssigkeit 213.
 Fleischmilchsäure 78.
 Fleischsaft 213.
 Flüchtige Öle 172.
 Formiate 58.
 Formamid 58.
 Fruchtesenzen 49.
 Fruchtzucker 111.
 Fuchsin 153.
 Fumarsäure 81.
 Fuselöl 63.

G.

Galactose 109.
 Galle 203.
 Gallenfarbstoffe 204.
 Gallenstoffe 203.
 Gallisieren des Weins 239.
 Gallussäure 60.
 Garancine 172.
 Gärung 235.
 — Alkohol- 236.
 — Buttersäure- 245.
 — geistige 236.
 — Milchsäure 245.
 — schleimige 246.
 Gärungsamylalkohol 63.
 Gärungsbutylalkohol 62.
 Gärungsfähige Stoffe 232.
 Gärungsmilchsäure 77.
 Gärungswidrige Mittel 249.
 Gasolin 21.
 Gaultheriaöl 159.
 Geigenharz 179.
 Geinsäure 235.
 Geistige Gärung 236.
 Geistige Getränke 238.
 Gelatine 218.
 Gelbbeeren 189.

Gelbholz 188.
 Gerberei 220.
 Gerbsäuren 161.
 Gerbstoffe 162.
 Gerstenzucker 108.
 Gespinnstfasern 122.
 Getreidebranntwein 241.
 Glyceride 89.
 Glycerin 88.
 Glycerinsäure 85.
 Glykocholsäure 203.
 Glykogen 117.
 Glykokoll 74.
 Glykolaminsäure 74.
 Glykolate 74.
 Glykolsäure 74.
 Glykolsäure Salze 74.
 Glykosan 111.
 Glykosen 110.
 Glykoside 125.
 Grünspan 49.
 Guajakol 140.
 Guajakharz 180.
 Guajakharzsäure 180.
 Guanidin 128.
 Guanin 129.
 Guano 231.
 Gummi arabicum 118.
 — elasticum 183.
 — Guttä 182.
 — Myrrhe 182.
 Gummiarten 118.
 Gummiharze 182.
 Gummilack 180.
 Gummiresinae 182.
 Guttapercha 184.

H.

Hämatein 188.
 Hämatin 215.
 Hämatoxilin 188.
 Häminkrystalle 215.
 Hämoglobin 214.
 Hammelstalg 98.
 Hanffaser 123.
 Harn 229.
 Harnsäure 128.
 Harnsaure Salze 129.
 Harnstoff 126.
 Harnstoffe, zusammenge-
 setzte 128.
 Harnzucker 110.
 Hartharze 179.
 Harze 177.
 Harzfirnisse 184.
 Harzseifen 178.
 Hausenblase 218.
 Haut, tierische 219.
 Hefe 237.

Hippursäure 157.
 Hoffmanns Tropfen 29.
 Holzalkohol 54.
 Holzessig 46.
 Holzgeist 54.
 Homobrenzkatechin 151.
 Homologe Reihen 9.
 Homologe Verbindungen 9.
 Homologie 9.
 Honigstein 166.
 Hopfenöl 241.
 Hornstoff 222.
 Humin 235.
 Huminsäure 235.
 Humus 235.
 Humusbildung 235.
 Humuskörper 235.
 Hydracrylsäure 78.
 Hydrochinon 141.
 Hydrozimmtsäure 164.
 Hyosciamin 201.

I.

Indigblau 166.
 Indigblauschwefelsäure 167.
 Indigcarmin 168.
 Indigkomposition 168.
 Indigküpe 168.
 Indigo 166.
 Indigotin 166.
 Indigosulfonsäuren 167.
 Indigweiß 168.
 Indol 169.
 Induline 147.
 Insektenwachs, chinesisch 103.
 Inulin 117.
 Invertzucker 108.
 Isatin 168.
 Isatinsäure 168.
 Isobutylalkohol 63.
 Isobuttersäure 62.
 Isopentoylsäure 64.
 Isophtalsäure 163.
 Isopropylalkohol 60.
 Isopropyljodid 61.
 Itaconsäure 85.

J.

Jalappenharz 181.
 Jalappin 126.
 Judenpech 181.

K.

Käse 210.
 Käsestoff 208.

Kaffee 130.
 Kaffein 130.
 Kairin 195.
 Kakaomasse 130.
 Kakodyl 57.
 Kakodylsäure 57.
 Kaliumacetat 48.
 Kaliumäthylat 40.
 Kaliumnatriumtartrat 83.
 Kaliumoxalat 75.
 Kaliumstibiumtartrat 83.
 Kaliumsulfocyanat 14.
 Kaliumtartrat 83.
 Kamphin 174.
 Kampfer 176.
 Kanadischer Balsam 178.
 Kandiszucker 107.
 Kantharidin 193.
 Kaprinsäure 65.
 Kapronsäure 65.
 Kaprylsäure 65.
 Karamel 108.
 Karbamid 126.
 Karbaminsäure 126.
 Karbolsäure 138.
 Karbonsäuren 43.
 Karmin 187.
 Karminlack 187.
 Karminrot 187.
 Karminsäure 187.
 Kartoffelbranntwein 242.
 Kaseine 205, 208.
 Kautschuk 182.
 — hornisiertes 183.
 — vulkanisiertes 183.
 Kautschukkörper 182.
 Keratin 222.
 Kermes 187.
 Kirschengeist 241.
 Kirschenwasser 241.
 Kirschgummi 119.
 Kitte 185.
 Kleber 211.
 Kleesalz 75.
 Kleister 113.
 Knallquecksilber 56.
 Knallsilber 56.
 Knoblauchöl 91.
 Knochen 216.
 Knochenasche 216.
 Knochenerde 216.
 Knochenkohle 217.
 Knochenleim 218.
 Knochenmehl 217.
 Knorpel 219.
 Knorpelleim 219.
 Kochenille 187.
 Kognak 242.
 Kohlehydrate 103.
 Kohlenwasserstoffe 15.
 Kolophonium 179.
 Kollodium 122.

Koniin 196.
 Koniferin 160.
 Konservierung organischer Körper 248.
 Kopal 180.
 Korallin 139.
 Kornbranntwein 241.
 Kot 229.
 Kouleur 109.
 Krapp 171.
 Krappfarbstoffe 171.
 Krapplack 171.
 Kreatin 128.
 Kreatinin 128.
 Kreosol 151.
 Kreosot 138, 151.
 Kresole 150.
 Kreuzbeeren 189.
 Krümelzucker 110.
 Kumarin 165.
 Kumarsäure 165.
 Kumole 164.
 Kupferacetat 49.
 Kurkuma 189.
 Kurkumin 189.

L.

Lacke 185.
 Lackfarben 185.
 Lackfirnisse 184.
 Lactaminsäure 78.
 Lactate 78.
 Lactid 78.
 Lactose 109.
 Lakmus 151.
 Lävulose 111.
 Leder 220.
 Legumin 211.
 Leim 218.
 „ flüssiger 219.
 Leimsubstanzen 216.
 Leinöl 94.
 Leinölfirnis 102.
 Leinölsäure 94.
 Lichenin 117.
 Ligroin 21.
 Linksweinsäure 83.
 Lohgerberei 220.
 Lumpenzucker 107.
 Luteolin 138.

M.

Malate 81.
 Maleinsäure 81.
 Malonsäure 78.
 Maltose 110.
 Manna 96.
 Mannit 96.

Mannitan 97.
 Mannitsäure 96.
 Mannylnitrat 97.
 Mastix 180.
 Mekonin 198.
 Mekonsäure 198.
 Melasse 105.
 Melezitose 110.
 Melis 107.
 Melitose 110.
 Melith 166.
 Merkaptan 35.
 Merkaptide 35.
 Merkurisulfocyanat 14.
 Methan 16.
 Methylaldehyd 57.
 Methyläther 54.
 Methylalkohol 54.
 Methylbromid 55.
 Methylchlorid 55.
 Methylcyanid 56.
 Methylisocyanid 56.
 Methyljodid 55.
 Methylkarbylamin 56.
 Methyloxyd 54.
 Methylpyrogallussäure 152.
 Milch 208.
 — kondensirte 209.
 Milchextrakt 209.
 Milchsäure 77.
 Milchsäureanhydrid 78.
 Milchsäuregährung 245.
 Milchsäure Salze 78.
 Milchzucker 109.
 Mineralöle 17.
 Mirbanöl 142.
 Molken 210.
 Monoamidotoluole 152.
 Monochlorbenzol 137.
 Monochlortoluole 150.
 Mononitrotoluole 152.
 Monooxybenzoesäuren 158.
 Monooxybenzol 138.
 Monooxytoluole 150.
 Morphin 198.
 — chlorwasserstoffsaures 198.
 — essigsäures 198.
 Moskovade 105.
 Mucine 223.
 Mundleim 219.
 Muskelfibrin 212.
 Myronsäure 126.
 Myrosin 126.
 Myrrhe 182.
 Myosin 212.

N.

Nahrungsstoffe der Thiere 226.

Naphta 21.
 Naphtalin 169.
 Naphtalinfarbstoffe 170.
 Naphtylamin 170.
 Narcein 198.
 Narkotin 198.
 Natriumacetat 48.
 Natriumäthyl 40.
 Natriumäthylat 29.
 Natriumnitroprussid 13.
 Neurin 215.
 Nikotin 196.
 Nitrilbasen 51.
 Nitrile 51.
 Nitroacetonitril 56.
 Nitroerytrin 96.
 Nitroäthan 34.
 Nitrobenzoesäuren 157.
 Nitrobenzole 142.
 Nitroglycerin 90.
 Nitromannit 97.
 Nitromethylcyanid 56.
 Nitronaphtalin 170.
 Nitroprussidnatrium 13.
 Nitroprussidverbindungen 13.
 Nitrotoluol 152.
 Nobels Sprengöl 90.

O.

Oberhefe 237.
 Obstessig 46.
 Obstwein 239.
 Öle, ätherische 172.
 — fette 98.
 — nicht trocknende 94.
 — trocknende 94.
 Ölfirnisse 184.
 Ölsäure 93.
 Ölsäurereihe 86.
 Ölsäure Salze 94.
 Ölsüss 88.
 Oleate 94.
 Olein 94.
 Olibanum 181.
 Olivenöl 94.
 Önanthylsäure 65.
 Opium 198.
 Opiumtinktur 198.
 Orcein 150.
 Orcin 150.
 Organische Verbindungen 1.
 Orlean 189.
 Orseille 151.
 Orsellinsäure 151.
 Orsellsäure 151.
 Oxalate 75.
 Oxalsäure 75.
 Oxalsäure Salze 75.

Oxalursäure 128.
 Oxamid 76.
 Oxaminsäure 77.
 Oxyanthracen 171.
 Oxybenzoesäuren 158.
 Oxyndol 169.
 Ozokerit 22.

P.

Palmitin 90.
 Palmitinate 65.
 Palmitinsäure 65.
 Palmitinsäure Salze 65.
 Palmöl 99.
 Palmölseife 100.
 Papaverin 198.
 Papier 125.
 Parabansäure 128.
 Paraffin 22.
 Paraffine 15.
 Paraffinöl 21.
 Paraldehyd 42.
 Pech, Fass- 178,
 — schwarzes 178.
 — Schuster, 179.
 — weisses 178.
 Pektin 120.
 Pektinkörper 120.
 Pelargonsäure 65.
 Pentylalkohol 63.
 Pepsin 216.
 Peptone 216.
 Pergamentpapier 121.
 Persio 151.
 Perubalsam 179.
 Petiotisieren des Weins 239.
 Petroleum 17.
 Petroleumäther 21.
 Pflanzenalbumin 207.
 Pflanzenbasen 193.
 Pflanzenfette 99.
 Pflanzenfibrin 214.
 Pflanzenkäsestoff 211.
 Pflanzenzellstoff 120.
 Pflaster 101.
 Phenanthren 172.
 Phenol 138.
 Phenole 137.
 Phenolfarbstoffe 139.
 Phenolphthalein 163.
 Phenyl 135.
 Phenylalkohol 138.
 Phenylamin 143.
 Phenylenbraun 146.
 Phloridzin 126.
 Phloroglucin 141.
 Phönicinschwefelsäure 167.
 Phosphine 36.

Photogen 22.
 Phtaleine 163.
 Phyllocyanin 190.
 Phylloxanthin 190.
 Physostigmin 202.
 Phtalsäure 162.
 Pigmente 185.
 Pikratpulver 139.
 Pikrinsäure 139.
 Pinit 97.
 Piperidin 202.
 Piperin 202.
 Piperinsäure 202.
 Polychroit 189.
 Populin 158.
 Propan 17.
 Propenylalkohol 88.
 Propenylchloride 89.
 Propenylnitrat 90.
 Propenyloleat 94.
 Propenylpalmitinat 90.
 Propenylstearinat 90.
 Propionate 59.
 Propionitril 32.
 Propionsäure 59.
 Propionsäure Salze 59.
 Propylaldehyd 59.
 Propylalkohol 59.
 Propylenalkohol 77.
 Propylenglykol 77.
 Propylverbindungen, Iso-
 merien der 60.
 Propylwasserstoff 17.
 Proteide 206, 214.
 Proteinstoffe 204.
 Protokatechusäure 160.
 Ptyalin 228.
 Purpurin 172.
 Purpursäure 128.
 Purpurschwefelsäure 167.
 Purée 189.
 Pyridinbasen 194.
 Pyrogallussäure 141.
 Pyrogallolphtalein 164.
 Pyroxylin 121.

Q.

Quellsäure 235.
 Quellsatzsäure 235.
 Querceton 188.
 Quercit 97.
 Quercitrin 188.
 Quercitron 188.

R.

Raffinade 106.
 Ranzigwerden der Fette
 98.
 Rapsöl 93.

Rauchtabakfabrikation 197.
 Rechtsweinsäure 82.
 Reihen, homologe 9.
 Resorcin 140.
 Resorcinphtalein 163.
 Respiration 224.
 Rhodankalium 14.
 Rindstalg 98.
 Rohrzucker 105.
 Rohrzucker 104.
 Rosanilin 143.
 Rosein 143.
 Rosolsäure 139.
 Rotholz 186.
 Ruberithrinsäure 171.
 Rum 242.

S.

Saccharate 108.
 Saccharimetrie 112.
 Sacharose 104.
 Sämischgerberei 220.
 Safflor 186.
 Safflorgelb 186.
 Saffran 189.
 Saffranine 147.
 Saftgrün 190.
 Sago 117.
 Salicin 158.
 Salicylaldehyd 158.
 Salicylsäure 158.
 Saligenin 158.
 Salpeteräther 34.
 Sandarak 180.
 Sandarakfirniss 184.
 Sandelholz 186.
 Santalin 186.
 Santonin 192.
 Schaumweine 240.
 Schellack 180.
 Schellackfirnisse 184.
 Schiessbaumwolle 121.
 Schleimharze 178.
 Schleimige Gärung 246.
 Schleimstoffe 223.
 Schmieröl 21.
 Schmieröle 21.
 Schmierseifen 99.
 Schnellessigfabrikation
 247.
 Schnupftabakfabrikation
 197.
 Schokolade 130.
 Schusterpech 179.
 Schwefelsäureäthyläther
 33.
 Schweinfurtergrün 49.
 Schweiß 220.
 Seifen 99.
 Seignettesalz 83.

Senföl 91.
 Senfteig 91.
 Siegellack 180.
 Silberacetat 49.
 Silberfulminat 56.
 Siliciumäthyl 39.
 Sinapin 202.
 Sirup 107.
 Solanin 202.
 Solaröl 22.
 Sorbin 97.
 Speichel 298.
 Speisebrei 298.
 Spiritus 29, 241.
 Spiritusfabrikation 241.
 Sprengöl, Nobels 90.
 Stärke 113.
 Stärkegummi 118.
 Stärkemehl 113.
 Stärkesirup 110.
 Stärkezucker 110.
 Stearin 66.
 Stearinate 67.
 Stearinkerzen 101.
 Stearinsäure 65.
 Stearinsäure Salze 67.
 Stearopten 173.
 Steinkohlenteercreosot 129.
 Steinöl 17.
 Strychnin 200.
 Succinamid 80.
 Succinaminsäure 80.
 Succinate 80.
 Succinimid 80.
 Succinylchlorid 80.
 Sulfäther 36.
 Sulfocycansäure 14.
 Syntonin 212.

T.

Tafelsenfe 91.
 Talgkerzen 102.
 Talgseife 100.
 Tannin 161.
 Tartrate 82.
 Taurin 203.
 Taurocholsäure 203.
 Teer 21.
 Teeröle 21.
 — leichte 21.
 — schwere 21.
 Terephtalsäure 163.
 Terpene 174.
 Terpentin 178.
 Terpentinkampher 175.
 Terpentinmonohydro-
 chlorid 175.
 Terpentinöl 174.
 — salzsaures 175.
 Terpentinölfirnisse 184.

Terpentinölhydrat, flüssi-
ges 175.
Terpin 175.
Thebain 198.
Thee 131.
Theobromin 129.
Thioanhydride 50.
Thiosäuren 50.
Thymol 166.
Tierfette 98.
Tinkturen 28.
Tinte, rote 187.
Tischlerpolitur 184.
Tolubalsam 179.
Toluidin 152.
Toluidine 152.
Toluol 148.
Toluolderivate 149.
Toluylsäuren 162.
Traganthgummi 119.
Traubensäure 83.
Traubenzucker 110.
Trehalose 110.
Triacetamid 52.
Triäthylamin 37.
Triäthylphosphin 39.
Triäthylarsin 39.
Triäthylstibin 39.
Trichloressigsäure 52.
Trimethylamin 57.
Trinitrin 90.
Trinitrophenol 139.
Triolein 94.
Trioxindol 169.
Tripalmitin 90.
Tristearin 90.
Tropäoline 146.
Tunicin 125.

U.

Ulmin 235.
Ulminsäure 235.
Unterhefe 237.

V.

Valeriansäure 64.
Valeriansaure Salze 64.
Valerate 64.
Vaselin 23.
Vanillin 160.
Vanillinsäure 160.
Veratrin 201.
Vermoderung 233.
Verseifung 99.
Verwesung 233.
Vittelín 215.
Vulkanöl 21.

W.

Wachholderöl 176.
Wachsarten 102.
Wau 188.
Weichharze 178.
Weihrauch 181.
Wein 239.
Weinbereitung 238.
Weinbranntwein 241.
Weinessig 46.
Weingeist 29, 241.
Weingeistfirnisse 184.

Weinsäure 81.
— linksdrehende 83.
— rechtsdrehende 82.
— optisch inaktive 84.
Weinsaure Salze 82.
Weinstein 83.
Weinsteinrahm 83.
Weißgerberei 220.

X.

Xanthin 129.
Xanthorhamnin 189.
Xyloidin 116.
Xylole 162.

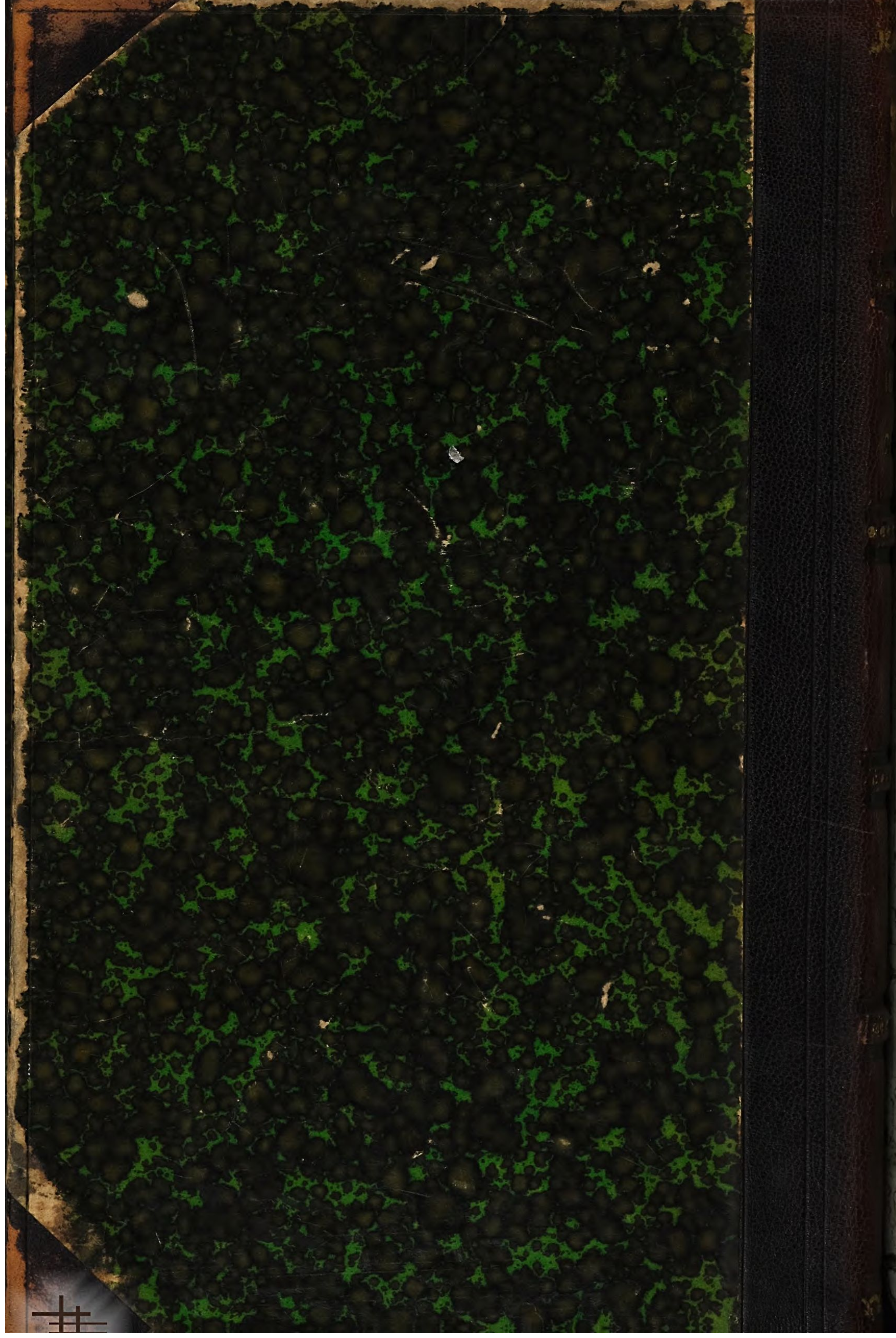
Z.

Zeugdruckerei 190.
Zimtaldehyd 164.
Zimtalkohol 164.
Zimtöl 176, 164.
Zimtsäure 164.
Zimtsäurebenzyläther
165.
Zimtsäurezimmtäther
165.
Zinkäthyl 40.
Zinkäthylat 40.
Zitronensäure 84.
Zitronensaure Salze 84.
Zuckerarten 104.
Zuckerkalk 108.
Zuckersäure 96.
Zwetschenbranntwein 241.

$$50:35 =$$

$$35:50 = 50:X$$

$$X = \frac{2500}{35} = \frac{500}{7} = 71$$



Zängerle, Max

Lehrbuch der Chemie nach den neuesten Ansichten der Wissenschaft für den
Unterricht an Technischen Lehranstalten

Bd.: 2

1885

Bamberg, Staatsbibliothek -- Ch.o.166-a(2)
urn:nbn:de:bvb:12-bsb11831956-3